

ACTAS DE LA V REUNIÓN ARGENTINA DE GEOQUÍMICA DE LA SUPERFICIE



**Junio 2019
La Plata, Buenos Aires**

Instituciones organizadoras



Auspiciantes



Editores

Dr. Borzi Guido

Lic. Santucci Lucía

Lic. Tanjal Carolina

Dra. Carol Eleonora

COMISIÓN ORGANIZADORA

Presidente

Dra. Eleonora Carol

Vicepresidente

Dra. Lía Botto

Secretaria

Lic. Lucía Santucci

Prosecretario

Dr. Borzi Guido

Tesorera

Lic. Carolina Tanjal

Vocales

Dr. Cellone Francisco

Lic. Galliari Julieta

Lic. Melendi Edoardo

Lic. Villalba Esteban

Revisores de los trabajos presentados a la VRAGSU

Alvarez María del Pilar, Bia Gonzalo, Borzi Guido, Botto Lía, Bouza Pablo, Carol Eleonora, Dapeña Cristina, Delgado Isabel, Faleschini Mauricio, García María Gabriela, Lecomte Karina, Mac Donagh María Elicia, Pasquini Andrea, Piovano Eduardo, Pratolongo Paula, Sanci Romina, Santucci Lucía, Spacapan Juan Bautista, Speranza Eric, Tanjal Carolina, Tatone Leandro, Temporetti Pedro, Ydaszkin Yanina.

ISBN 978-987-96296-7-3



Actas de la V Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie
1ª Edición - La Plata: Asociación Argentina de Sedimentología, 2019

Archivo Digital: descarga

ISBN: 978-987-96296-7-3

Índice

INDICE	4
PRÓLOGO	13
VARIABILIDAD DE LAS CONCENTRACIONES DE ²²²Rn EN EL ACUÍFERO ARENOSO DE LA COSTA BONAERENSE.....	14
CARRETERO, SILVINA; RAPAGLIA, JOHN; RODRIGUES CAPÍTULO, LEANDRO; KRUSE, EDUARDO	
GASES NOBLES EN EL ESTUDIO DEL ACUIFERO PAMPEANO	18
MARTÍNEZ, DANIEL; MATSUMOTO, TAKUYA; FOURRÉ, ELISE; QUIROZ LONDOÑO, ORLANDO MAURICIO; SOLOMON, KIP.	
DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO ISOTÓPICO DURANTE LA DESNITRIFICACIÓN POR ETANOL	22
CEBALLOS, ELINA; MARGALEF, ROSANNA; CARREY, RAUL; AYORA, CARLOS	
IDENTIFICACION DE FUENTES POTENCIALES DE LITIO EN LAS SALMUERAS PROFUNDAS DEL SALAR DE OLAROS MEDIANTE ANALISIS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS	26
GARCIA, M.G.; BORDA, L.G.; GODFREY L.V., LÓPEZ STEINMETZ R.L., LOSADA-CALDERON, A.	
CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA REGIONAL DE LAS AGUAS DE LOS BAJOS SUBMERIDIONALES, GRAN CHACO, ARGENTINA.....	30
VEIZAGA, EMILIANO; RODRÍGUEZ, LETICIA; HEREDIA, JAVIER; THALMEIER, BELÉN; SOSA, DORA; LUIS MORENO, LUIS; DÍAZ, EDUARDO	
GEOQUÍMICA DE LAS AGUAS SUPERFICIALES Y EFECTOS DE LA METEORIZACIÓN EN LA CUENCA ALTA-MEDIA DEL RÍO CTALAMOCHITA.....	34
DESTÉFANIS, GEORGINA; MARTÍNEZ JORGE O. ; GAIERO, DIEGO M. ; RIBEIRO, GUILLERMO	
REMOCIÓN DE NITRÓGENO DE EFLUENTES DE FEEDLOT MEDIANTE UN FILTRO PERCOLADOR COMO TRATAMIENTO SECUNDARIO	38
FLEITE S.N.; GONZALEZ, J.; DE LOS SANTOS C.; CIAPARELLI I.; IORIO, A., GARCÍA A. R.	
EFFECTO DE LA HORTICULTURA AGROECOLÓGICA SOBRE PROPIEDADES QUIMICAS DE SUELOS URBANOS DEL GRAN LA PLATA.....	42
PALADINO I.R.; SOKOLOWSKI A.C.; WOLSKI, J.E.; BREGANTE J.; VISENTINI, J.V.; RODRÍGUEZ H.; RODRIGUEZ, E.P.; GAGEY M.C.; DE GRAZIA J.; DEBELIS S.; BARRIOS M.B.	
ESTADO DE OXIDACIÓN DEL HIERRO Y MINERALOGÍA DE SUELOS GLEY DE LA LLANURA COSTERA DEL RÍO DE LA PLATA.....	46
GÓMEZ SAMUS, MAURO; COMERIO, MARCOS; BOFF, LAURA, MONTES, M. LUCIANA, MERCADER ROBERTO C. Y BIDEKAIN, JUAN CARLOS	
EFFECTO DE ELEVADAS DOSIS DE ESTIÉRCOL BOVINO SOBRE EL GRADO DE SATURACIÓN DE FÓSFORO DE UN SUELO EN PAMPA ONDULADA.....	50
CIAPPARELLI, ILEANA C.; IORIO, ALICIA F. DE; DE LOS SANTOS, CHRISTIAN N.; GARCÍA, ANA R.	
VARIABLES QUÍMICAS EN SUELOS DE SANTA CATALINA BAJO DIFERENTES USOS .	54
RODRIGUEZ, HERNÁN A.; DE GRAZIA, JAVIER; PRACK MC CORMICK, BÁRBARA P.; GAGEY, MARÍA C.; BARRIOS, MÓNICA. B.; SOKOLOWSKI, ANA C.	
EVALUACION EXPERIMENTAL DE LA CALIDAD DEL SUELO EN RESPUESTA A PRACTICAS DE MANEJO HORTICOLA. LA CAMA DE POLLO	58
PRACK MC CORMICK, BARBARA; RODRÍGUEZ, HERNAN; SOKOLOWSKI, ANA; GAGEY, CRISTINA; WOLSKI, JOSÉ; BARRIOS, MONICA	

ANÁLISIS DE LA METEORIZACIÓN QUÍMICA Y PROVENIENCIA EN LATERITAS SUBTROPICALES DE MISIONES	62
CAMPODONICO, VERENA A.; PASQUINI, ANDREA I.; LECOMTE, KARINA L.; GARCÍA M. GABRIELA; DEPETRIS, PEDRO J.	
BIODISPONIBILIDAD DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SUELOS DEL MARGEN DEL ARROYO MORÓN, PROV. DE BUENOS AIRES.....	66
PACHECO RUDZ, ERIKA O.; KUCHER, HERNÁN; TORRI, SILVANA I. BERTINI, LILIANA M.	
HIDROQUÍMICA E HIDRODINÁMICA ASOCIADA A LAS PRINCIPALES UNIDADES GEOMORFOLÓGICAS EN EL NORESTE DE LA PROVINCIA DEL CHUBUT	70
ALVAREZ, MARÍA DEL PILAR; FUNES, DANIELA Y BOUZA, PABLO JOSÉ	
CARACTERIZACIÓN ISOTÓPICA E HIDROQUÍMICA DE FLUIDOS GEOTERMALES Y SU INFLUENCIA EN LOS MALLINES ADYACENTES EN EL SISTEMA DOMUYO.....	74
VILLALBA, E.; BORZI, G.; GALLIARI, J.; TANJAL, C.; CAROL, E. Y PAEZ, G.	
CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA DEL HUMEDAL COSTERO DEL ARROYO JABALÍ EN BAHÍA SAN BLAS.....	78
MISSERI, LUCAS; TANJAL, CAROLINA; CELLONE, FRANCISCO A.; BOUZA, PABLO J.; ALVAREZ MARÍA DEL PILAR Y CAROL ELEONORA S.	
CONTAMINACIÓN POR NITRATOS EN ESTABLECIMIENTOS TAMBEROS DEL PARTIDO DE PUNTA INDIO	82
PUGLIESE, IRINA; CELLONE, FRANCISCO; CAROL, ELEONORA	
VARIACIÓN QUÍMICA DEL AGUA SUPERFICIAL Y SUBTERRÁNEA EN RELACIÓN AL BALANCE HÍDRICO. CUENCA DEL ARROYO EL PESCADO	86
DELGADO, MARÍA ISABEL; CAROL, ELEONORA; MAC DONAGH, MARÍA ELICIA Y CASCO, MARÍA ADELA	
ELEMENTOS TRAZA DISUELTOS EN EL SISTEMA HÍDRICO DEL GLACIAR MANSO, RÍO NEGRO, ARGENTINA.....	90
SEPÚLVEDA, LAURA; LECOMTE, KARINA; PASQUINI, ANDREA Y TEMPORETTI, PEDRO	
HIDROQUÍMICA DE LOS RÍOS DE LA COSTA RIOJANA Y SU RELACIÓN CON LAS UNIDADES LITOLÓGICAS, SIERRA DE VELASCO, ARGENTINA	94
URAN, GIMENA M.; PASQUINI, ANDREA I.; LARROVERE, MARIANO A.; BIA, GONZALO L.	
UNA INTERPRETACION DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA VARIABILIDAD DE LA ALCALINIDAD EN EL RÍO PARANÁ MEDIO (ARGENTINA).....	98
DEPETRIS, P.J.	
ESTUDIOS XANES Y μ-FRX DEL ARSÉNICO Y METALES PESADOS EN EFLORESCENCIAS SALINAS ASOCIADAS CON RESIDUOS MINEROS DE LA MINA CONCORDIA (SALTA).....	102
NIEVA, N. EUGENIA; BORGNINO, LAURA; GARCIA, M. GABRIELA	
CARACTERIZACIÓN Y EVOLUCIÓN GEOQUÍMICA DE UN RÍO DE MONTAÑA ASOCIADO A EXPLOTACIÓN MINERA: ARROYO CAPILLITAS	106
YACIUK, PABLO A.; LECOMTE, KARINA L.; COLOMBO, FERNANDO; ECHEGOYEN, CECILIA V.	
BIOMONITOREO PARA LA EVALUACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA BAJO IMPACTO ANTRÓPICO.....	110
TRUCHET, DANIELA M.; BUZZI, NATALIA S.; SIMONETTI, PÍA, VILLAGRÁN, DIANA M.; ARDUSSO, MAIÁLEN G.; GARCÍA, FABIÁN E.; MARCOVECCHIO, JORGE E.	
CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y EVALUACIÓN DE LA RETENCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTOS DEL RÍO RECONQUISTA.....	114
CANTERA, C.; SCASSO, R. A.; DOS SANTOS, AFONSO M.	

CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA Y ANÁLISIS DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS EN EL CAMPO GEOTERMAL DOMUYO, PATAGONIA	118
VILLALBA, E.; BORZI, G.; SANTUCCI, L.; DI LELLO, C.; CAROL, E.; PÁEZ, G.	
EFFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS POR HAPS SOBRE LOS NUTRIENTES Y EL CRECIMIENTO DE <i>SCENEDESMUS QUADRICAUDA</i>.....	122
ROTONDO, LEANDRO; TEMPORETTI, PEDRO; DIAZ, MÓNICA; MORA, VERÓNICA; PEDROZO, FERNANDO	
ESTEROLES EN MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO Y EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO SALADO (BUENOS AIRES)	126
HEGUILOR, S.; SPERANZA, ED.; ASTOVIZA, MJ.; MIGOYA, MC.; SKORUPKA, CN.; COLOMBO, JC.	
DINÁMICA ESPACIAL DEL CARBONO ORGANICO PARTICULADO EN ZONA INTERNA DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA Y SUS TRIBUTARIOS EN PRIMAVERA.	130
ABASTO, B.; FERNÁNDEZ E.M.; GIRONES, L.; SERRA, A.; ARLENGHI, J.H.; ARIAS, A.; SPETTER, C.V.	
METALES PESADOS EN EL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA Y SU RELACIÓN CON LOS NIVELES DE METALOTIONEÍNAS EN <i>NEOHELICE GRANULATA</i>	134
BUZZI, NATALIA S.; FERNÁNDEZ SEVERINI, MELISA D.; TRUCHET, DANIELA M.; VILLAGRÁN, DIANA; FERNÁNDEZ, ELEONORA M.; SPETTER, CARLA V.	
ACUMULACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL DELTA DEL RÍO PARNAÍBA.....	138
DE PAULA FILHO, FRANCISCO JOSÉ; MARINS, ROZANE VALENTE; SANTOS, DEIVID VITOR, MENEZES, JORGE MARCELL	
REGISTRO GLOBAL DE METALES PARTICULADOS EN LA PLATAFORMA DEL ATLÁNTICO SUROCCIDENTAL (MAR ARGENTINO)	142
VILLAGRAN, DIANA M.; FERNANDEZ SEVERINI, MELISA D.; TRUCHET, DANIELA, FERNÁNDEZ, ELEONORA M.; MARCOVECCHIO, JORGE E.	
DISTRIBUCIÓN DE LI EN FACIES CLÁSTICAS Y QUÍMICAS DEL SALAR DE OLAROS, PUNA NORTE, JUJUY	146
BORDA, L.G.; FRANCO, M.G.; CÓRDOBA, F.E.; GARCÍA, M.G.	
SECUESTRO DE METALES EN MATAS MICROBIANAS POR EFECTO DE LA MAREA (ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA).....	150
SERRA, A.V; PERILLO, V.L.; LA COLLA, N.S; BOTTÉ, S.E.; PAN, J.; NEGRIN, V.; CUADRADO, D.G.	
ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE SEDIMENTOS DE ESTUARIO TROPICAL EN EL NORDESTE DE BRASIL	154
DE PAULA FILHO, FRANCISCO JOSÉ; MARINS, ROZANE VALENTE; NUNES, JOÃO VICTOR SERRA, MOURA, JOÃO VICTOR BARBOSA, SANTOS, DEIVID VITOR, MENEZES, JORGE MARCELL	
GEOCHEMISTRY OF A LATE QUATERNARY LOESS-PALEOSOL SEQUENCE IN CENTRAL ARGENTINA.....	158
ROUZAUT, SABRINA; CAMPODONICO, VERENA; PASQUINI, ANDREA INÉS	
INFLUENCIA DE MONOCULTIVOS FORESTALES Y UN PASTIZAL NATIVO SOBRE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS EN LA LLANURA PAMPEANA	162
CRISTÓBAL MIGUEZ, J; PACHECO RUDZ, E; SARTI, G.	
DISCRIMINANDO EL ORIGEN DEL MERCURIO PRESENTE EN SUELOS FORESTALES DEL ECOTONO DE TIERRA DE FUEGO (ARGENTINA).....	166
GÓMEZ-ARMESTO, ANTÍA; MÉNDEZ-LÓPEZ, MELISSA; MORETTO, ALICIA; ESCOBAR, JULIO; PONTEVEDRA-POMBAL, XABIER; GARCÍA-RODEJA GAYOSO, EDUARDO; ARIAS-ESTÉVEZ MANUEL; NÓVOA-MUÑOZ, JUAN CARLOS	

PREDICCIÓN DE CROMO POR REFLECTANCIA DIFUSA PARA MATERIALES EDÁFICOS DE LA LOCALIDAD DE NONOGASTA, LA RIOJA.	170
BEHRENDTS KRAEMER, FILIPE; REARTE, AGUSTIN, MORRÁS, HÉCTOR; MOREIRA, JAVIER; NIEVAS, PAMELA; PAULO, MARÍA JOSÉ; ARENA, MAYRA; BARRÓN, VIDAL	
ORIGEN Y COMPOSICIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS SEDIMENTOS DE UNA PLANICIE DE MAREA CUBIERTA POR MATAS MICROBIANAS	174
FERNÁNDEZ, ELEONORA M.; SPETTER, CARLA V.; REZENDE, CARLOS E.; FRANCO, MARCOS A.L.; ALMEIDA, MARCELO G.; OLIVERA, BARULIO C.V.; VILLAGRÁN, DIANA; ARLENGHI, JAVIER; MARCOVECCHIO, JORGE E.; AVENA, MARCELO	
CONTROL GEOLÓGICO SOBRE LA ACUMULACIÓN DEL ²²²RN COMO FUNCIÓN DE ENTRADA PARA SISTEMAS HIDROLÓGICOS EN UN ACUÍFERO LOESSICO DE ARGENTINA	178
VITAL, MELANIE; MARTÍNEZ, DANIEL; GRONDONA, SEBASTIAN; QUIROZ LONDOÑO, MAURICIO; MORVAN, GILLES; DONNA, FLAVIA; DAVAL, DAMIEN	
VARIACIONES DE LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL C EN AGUA DEBIDA A GASES DISUELTOS PROVENIENTES DE DISTINTOS PERFILES DE CO₂ DEL SUELO, EN UN SECTOR DE LA CUENCA DEL ARROYO EL CURA, ENTRE RÍOS	182
ROMINA SANCI, HÉCTOR O. PANARELLO	
TRANSFORMACIÓN MINERAL DE LOS CEMENTOS DE FERRICRETES DE LA FORMACIÓN CUEVA DE PÉREZ, ASOCIADOS A UN DRENAJE ÁCIDO NATURAL (FAMATINA, LA RIOJA)	186
JUÁREZ, OSCAR; CORBAT, MARÍA CECILIA, MAZA, SANTIAGO; COLLO, GILDA; ENRIQUE Fucks; ELISA PANNUNZIO	
ARSENICO EN LAGUNAS UBICADAS EN EL SE DE SAN LUIS ARGENTINA)	190
ECHEGOYEN, CECILIA; LECOMTE, KARINA; CAMPODONICO, VERENA ; YACIUK, PABLO; JOBBÁGY, ESTEBAN; HEIDER, GUILLERMO; PASQUINI, ANDREA; SEPULVEDA, LAURA	
PALEOLIMNOLOGÍA DEL EMBALSE SAN ROQUE. RELACIÓN ENTRE LA EUTROFIZACIÓN Y LA VARIABILIDAD HIDROCLIMÁTICA	194
MENGO, LUCIANA; LAMI, A.; GUERRA, L.; MASUZZI, S.; PIOVANO, E.; HALAC, S.	
DISTRIBUCION DE METALES EN SEDIMENTOS SUSPENDIDOS Y DE FONDO DE LA CUENCA DEL RÍO SALADO (BUENOS AIRES, ARGENTINA).....	198
TATONE, LEANDRO; ROMERO, CAMILA; SKORUPKA, CARLOS; COLOMBO, JUAN CARLOS	
COMPOSICION TEXTURAL DEL SEDIMENTO SUSPENDIDO Y DE CAUCE A LO LARGO DE LA CUENCA DEL RÍO SALADO	202
ROMERO, CAMILA LUCÍA; COLAVITA, MICAELA; MASSENZIO, ANTONELLA; COLOMBO, JUAN CARLOS	
EVALUACIÓN DEL EFECTO DE SALES DE ZN SOBRE LA ANATOMÍA DE RAÍCES DE <i>SCHOENOPLECTUS CALIFORNICUS</i>	206
ARNEDILLO G.; ARREGHINI S.; SERAFINI R.; AUGUET S.; IORIO AF DE	
IMPORTANCIA DEL MONITOREO AMBIENTAL PARA LA TOMA DE DECISIONES SOBRE UN RECURSO HÍDRICO DEL SUDOESTE BONAERENSE	210
FERNÁNDEZ, SANDRA N.; WEIS, CARLOS F.; FLORES, MIGUEL A.; ÁBALO, PABLO O.	
RECUPERACIÓN EN LA CALIDAD DE SEDIMENTOS FLUVIALES IMPACTADOS POR EFLUENTES URBANOS EN USHUAIA, TIERRA DEL FUEGO.....	214
DIODATO, SOLEDAD ¹² ; MANSILLA, ROMINA ¹² ; ESCOBAR, JULIO ¹ ; MÉNDEZ-LÓPEZ MELISSA ³ ; GÓMEZ-ARMESTO ANTÍA ³ ; MORETTO, ALICIA ²¹ , MARCOVECCHIO, JORGE ⁴⁵⁶ , NÓVOA-MUÑOZ, JUAN CARLOS	

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y VALORIZACIÓN DE TIERRA DE DIATOMEA DE ANTOFAGASTA DE LA SIERRA, CATAMARCA, ARGENTINA	218
MUÑOZ, MERCEDES; CABELLO, CARMEN I.; CANAFOGLIA, MARIA E.; GONZÁLEZ, MA. JOSÉ; BOTTO, IRMA L., Y GONZÁLEZ, MIGUEL A.	
USO DE <i>LACTUCA SATIVA</i> COMO ESPECIE DIAGNÓSTICO EN SEDIMENTOS ENMENDADOS CON COMPOST	222
DO CARMO, LUIS IGNACIO; RENDINA, ALICIA; BURSZTYN, AMALIA; DE LOS RÍOS, ALEJANDRA; ARNEDILLO, GONZALO; IORIO, ALICIA	
NIVELES DE HG EN LA HOJARASCA DE BOSQUES DE <i>NOTHOFAGUS PUMILIO</i> (LENGA) EN TIERRA DEL FUEGO, ARGENTINA	226
MÉNDEZ-LÓPEZ, MELISSA; DIODATO, SOLEDAD; GÓMEZ-ARMESTO, ANTÍA; MORETTO, ALICIA; ESCOBAR, JULIO; ARIAS-ESTÉVEZ, MANUEL; NÓVOA-MUÑOZ, JUAN CARLOS	
CAÍDA DE HOJAS DE ROBLE COMO VÍA DE DEPOSICIÓN DE HG ATMOSFÉRICO A UN SUELO FORESTAL.....	230
MÉNDEZ-LÓPEZ, MELISSA; GÓMEZ-ARMESTO, ANTÍA; CAMPILLO-CORA, CLAUDIA; PÉREZ-RODRÍGUEZ, PAULA; MORETTO, ALICIA; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, DAVID; ARIAS-ESTÉVEZ, MANUEL; NÓVOA-MUÑOZ, JUAN CARLOS	
REMOCIÓN DE CR EN SEDIMENTOS DE FONDO CONTAMINADOS MEDIANTE UN SISTEMA DE CONTENCIÓN CON <i>LIMNOBIUM LAEVIGATUM</i>	234
MARTINO, LUCILA ¹ , FERNÁNDEZ SAN JUAN, M. ROCÍO, D'ANGELO, CRISTIAN	
IMPACTO DEL PASTOREO DEL GANADO BOVINO EN LOS CURSOS DE AGUA DE PASTIZALES DEL ECOTONO FUEGUINO	238
DIODATO, SOLEDAD; MORELLA, MICAELA; GONZÁLEZ GARRAZA, GABRIELA; MANSILLA, ROMINA; ESCOBAR, JULIO; MORETTO, ALICIA	
ESTUDIO DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS EN LA CUENCA DEL ARROYO TAPALQUÉ.....	242
MIGLIORANZA, KARINA S.B.; GRONDONA, SEBASTIAN; GLOK GALLI, MELISA; DÍAZ, EMILIA, MUGNOLO, ANGELA	
EVALUACIÓN DE ÍNDICES DE POLUCIÓN E ÍNDICES DE RIESGO EN ZONA EXPUESTA A AGROQUÍMICOS, SUD ESTE PROVINCIA DE CÓRDOBA	246
AVENDAÑO, MARA C.; ROQUÉ, PABLO; LOJO, ANDREA, PALOMEQUE MIRIAM	
ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN CARBONATOS NATURALES EMPLEANDO XAS.....	250
GONZALO, BIA; ELIANA, SOTO RUEDA; AGUSTÍN, MORS; M. GABRIELA, GARCÍA; LAURA, BORGNINO	
CONTENIDOS DE METALES EN SUELOS URBANOS: EL BARRIO RAMÓN CARRILLO (CABA, ARGENTINA)	254
BARGIELA, MARTHA; DURÁN, NOELIA; GUTMAN, DANIELA; GARCÍA CREUS, FLORENCIA; MORENO, MAGALÍ; FERNANDEZ GUILLERMO; F. DE IORIO, ALICIA	
VARIACIÓN TEMPORAL DE CU Y PB DISUELTOS EN SISTEMAS SEDIMENTO-AGUA DE SITIOS CONTRASTANTES DE LA CUENCA MATANZA RIACHUELO.....	258
BARGIELA, MARTHA; GIANGARELLI, MAURO; ZIMMER, VICTORIA; PELESSON, AGUSTINA; MARTINEZ GALVÁN, LUCÍA; DE ANTONI, JOSEFINA; AGUIAR, MARTINA, F. DE IORIO, ALICIA	
CONTAMINACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS CON NITRATOS Y VULNERABILIDAD SOCIAL EN UN SECTOR DE LA CUENCA ALTA DEL RÍO SAMBOROMBÓN.....	262
JOVIC, NICOLÁS R.; BORZI, GUIDO E.; VILLALBA, ESTEBAN; CAROL, ELEONORA	

ESTUDIO PRELIMINAR DE ARSÉNICO TOTAL EN UNA LAGUNA PAMPEANA CON ACTIVIDAD HORTÍCOLA	266
CHIODI, L.; DOLAGARATZ, A.; BUZZI, N.; COSTA, A.; MEDICI, S.; BRAMBILLA, E.; FERNÁNDEZ, E.; MARCOVECCHIO, J.; GERPE, M.	
TRATAMIENTO DE AGUAS CONTENIENDO AS CON UN GEOADSORBENTE. EVIDENCIAS DE LA INTERACCIÓN SUPERFICIAL DEL AS REMOVIDO.	270
GONZÁLEZ, MA. JOSÉ; LICK, ILEANA D.; BOTTO, IRMA L.	
CONTENIDO DE ARSÉNICO EN DESCARGAS GEOTERMALES Y TRAVERTINOS ASOCIADOS EN EL SISTEMA DOMUYO, NEUQUÉN.....	274
VILLALBA, E.; BORZI, G.; SANTUCCI, L.; TANJAL, C.; PÁEZ, G.; CAROL, E.	
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA ASOCIADA A LUNETTES EN EL SECTOR CENTRAL DE BAHÍA SAMBOROMBÓN	278
TANJAL, CAROLINA; GALLIARI, MARÍA J.; SANTUCCI, LUCIA; BORZI, GUIDO; VILLALBA, ESTEBAN; CAROL, ELEONORA	
ABUNDANCIA Y DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS TRAZAS EN EL AGUA SUPERFICIAL Y SUBTERRÁNEA DE LA MARISMA DEL RÍO AJÓ.....	282
CAROL, ELEONORA; TANJAL, CAROLINA; ÁLVAREZ, MARÍA DEL PILAR; DI LELLO, CLAUDIA	
CONTENIDO DE FE EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DE LA RESERVA NATURAL DE VIDA SILVESTRE SAN BERNARDO- LOS ÑANDÚCES, BUENOS AIRES	286
GALLIARI, MARÍA JULIETA; CANAFOGLIA, MARÍA ELENA; VILLALBA, ESTEBAN; ÁLVAREZ, MARÍA DEL PILAR; CAROL, ELEONORA SILVINA; BOTTO, IRMA LÍA	
HIDROQUÍMICA DEL AGUA SUPERFICIAL Y SUBTERRÁNEA DE LOS ALREDEDORES DE LAS LAGUNAS CARRI LAUFQUEN	290
PASQUALE PÉREZ, MARÍA PAZ; CAROL, ELEONORA; ÁLVAREZ, MARÍA DEL PILAR; EYMARD, INÉS; BILMES, ANDRÉS; ARIZTEGUI, DANIEL	
IDENTIFICACIÓN DE PROCESOS GEOQUÍMICOS EN LA PLANICIE COSTERA DEL RÍO DE LA PLATA MEDIO.....	294
MELO, MARISOL; CAROL, ELEONORA	
CONTENIDO DE FÓSFORO Y ESTADO DE EUTROFIZACIÓN EN SECTORES NATURALES Y MODIFICADOS DE LA MARISMA DE AJÓ.....	298
ACOSTA, ROSARIO; TANJAL, CAROLINA; CAROL, ELEONORA	
DISTRIBUCIÓN Y CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS DEL ARROYO EL PESCADO	302
DELGADO, MARÍA ISABEL; CAROL, ELEONORA; DI LELLO, CLAUDIA; MAC DONAGH, MARÍA ELICIA	
INTERRELACION DE LAS VARIABLES AMBIENTALES Y LOS MACRONUTRIENTES EN EL CANAL PRINCIPAL DEL ESTUARIO DE BAHIA BLANCA	306
CARBONE, M.E.; SPETTER C.V.; BUZZI N.; MARCOVECCHIO J.E.	
TASAS DE ACUMULACIÓN DE SEDIMENTO EN BAHÍA USHUAIA Y EL CANAL BEAGLE	310
MARTINEZ HEIMANN, D.; MARTÍN, J.; DURRIEU DE MADRON, X.; BOURRIN, F.; CANDEL, S.; HUCK, H.; ZAVALA, A. I.	
MICROEXTRACCIÓN DISPERSIVA LÍQUIDO-LÍQUIDO ASISTIDA POR ULTRASONIDO DE TBTS EN AGUAS DE MAR.....	314
GOMEZ, NATALIA A; MARCOVECCHIO JORGE E.; GARRIDO, MARIANO E.; DOMINI, CLAUDIA E.	

ANÁLISIS PRELIMINAR DE LOS PROCESOS DE INTERACCIÓN FÍSICOQUÍMICO-BIOLÓGICOS EN LA ZONA DE DESLIZAMIENTO DE LA PLAYA DE PEHUEN-CO, PROVINCIA DE BUENOS AIRES	318
BALEANI, CARLA ALEJANDRA; MENÉNDEZ, MARÍA CLARA; PICCOLO, MARÍA CINTIA	
INTERACCIÓN ENTRE LOS METALES PESADOS Y LA QUITINA PRESENTES EN EL SESTON DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA	322
VILLAGRAN, DIANA M.; FERNÁNDEZ SEVERINI, MELISA.D.; ABASTO, BENJAMÍN; SPETTER, CARLA.; BIANCALANA, FLORENCIA.	
DETECCIÓN Y NIVELES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPS) EN CUATRO ESPECIES DE PECES DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA, ARGENTINA	326
ARIAS, ANDRÉS; ANA C., RONDA; ANA L., OLIVA; TATIANA, RECABARREN; LAUTARO, GIRONES; MELINA, ORAZI; GABRIELA, BLASINA; ANDREA, LOPEZ CAZORLA; NORMA, TOMBESI; JORGE E., MARCOVECCHIO	
ESTUDIO DE LINEA DE BASE SOBRE LA DINÁMICA DE NUTRIENTES EN UNA PLANICIE DE MAREA DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA PREVIO A LA INSTALACION DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE DESECHOS CLOACALES.....	330
SPETTER, C.V.; FERNÁNDEZ E.M.; CARBONE, E.; NEGRIN, V.; ARLENGHI, J.H.; MARCOVECCHIO, JE.; FREIJE, R.H.	
EVOLUCIÓN QUÍMICA DEL AGUA EN UN AMBIENTE SILICOCCLÁSTICO SALINO COSTERO.....	334
PERILLO, VANESA LILIANA; MAISANO, LUCÍA; MARTÍNEZ, ANA MARÍA; QUIJADA, ISABEL EMMA; CUADRADO, DIANA GRACIELA	
POTENCIAL DE BIORREMEDIACIÓN DE FOSFATOS DE MATAS MICROBIANAS EPIBENTÓNICAS EN PASO SECO (ARGENTINA)	338
PERILLO, VANESA LILIANA; LA COLLA, NOELIA SOLEDAD; SERRA, ANALÍA VERÓNICA; PAN, JERÓNIMO; BOTTÉ, SANDRA; CUADRADO, DIANA GRACIELA	
HIDROGEOQUÍMICA DE AGUAS SUBTERRÁNEAS PARA CONSUMO HUMANO EN UNA LOCALIDAD DE LA CUENCA BAJA DEL RÍO CHUBUT	342
TORRES, AMÉRICO IADRAN; FALESCHINI, MAURICIO; LECOMTE KARINA LETICIA, SILVA-FILHO EMMANOEL VIEIRA	
FACTORES QUE AFECTAN LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE NITRATO EN UN ACUÍFERO LIBRE DE UNA CUENCA DE LLANURA.....	346
CALVI, CAROLINA; DAPEÑA, CRISTINA; MARTINEZ, DANIEL	
CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS PRELIMINAR DEL IMPACTO DE LOS PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS EN LA CUENCA DEL RÍO CRUZ DEL EJE	350
ALVAREZ, BRENDA Y.; CAMPODONICO, VERENA A.; MARTINEZ, JORGE O.; GAIERO, DIEGO M.; PALOMEQUE, MIRIAM E.	
VARIACIONES AMBIENTALES EN CUERPOS DE AGUA DE UNA TURBERA COMPACTA FUEGUINA.....	354
GONZÁLEZ GARRAZA, GABRIELA; PANCOTTO, VERÓNICA; ESCOBAR, JULIO, DIODATO, SOLEDAD, MANSILLA, ROMINA, MORETTO, ALICIA	
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA CALIDAD DE UN RÍO AFECTADO POR VERTIDOS URBANOS	358
TELLO, JESICA; ORTIZ, CINTIA; LEPORATI, JORGE; FERRARI, GABRIELA; JOFRÉ, MARIANA; PERINO, ERNESTO; GONZÁLEZ, PATRICIA	
EVALUACIÓN DE LA GEOQUÍMICA DE SUPERFICIE A TRAVÉS DEL GIS, SIERRA DE COMECHINGONES, PROVINCIA DE CÓRDOBA.....	362
RIBEIRO, GUILLERMO; MARTÍNEZ, JORGE O.; ÁVILA, PILAR; DESTÉFANIS, GEORGINA	

CARACTERIZACIÓN DEL RÍO SAUCE GRANDE, PRINCIPAL APORTANTE AL EMBALSE PASO DE LAS PIEDRAS, EN PERÍODO DE ESTIAJE	366
FERNÁNDEZ, SANDRA NOEMÍ; MARTÍNEZ, ANA MARÍA; ÁLVAREZ, JAVIER; ÁBALO, PABLO OSCAR; WEIS, CARLOS FERNANDO	
DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ESPECIES QUÍMICAS DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL SUDESTE DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES	370
ROBLES, A.; CHIODI, L.; POLIZZI, P.; ROMERO, M.B.; DOLAGARATZ CARRICAVUR, A.; GARAY, F.; GERPE, M.	
DINÁMICA ESPACIAL Y ESTACIONAL DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DEL AGUA EN UNA CUENCA PATOGÁNICA ARGENTINA.....	374
SCORDO, FACUNDO; SPETTER, CARLA V.; BALEANI, C.A.; PICCOLO, M. CINTIA; PERILLO, GERARDO M.E.	
CARACTERIZACIÓN DE SEDIMENTOS SUJETOS O NO A ACTIVIDADES ANTROPOGÉNICAS (GOLFO NUEVO, PATAGONIA ARGENTINA).....	378
STURLA LOMPRÉ, JULIETA; COMMENDATORE, MARTA; FERRANDO, AGUSTINA	
TOLERANCIA Y ACUMULACIÓN DE AS EN CULTIVOS DE <i>RIVULARIA HALOPHILA</i> AISLADA DE LA LAGUNA NEGRA (CATAMARCA, ARGENTINA).....	382
SOTO RUEDA, ELIANA; MLEWSKI, ESTELA CECILIA; BORGNINO, LAURA	
EFFECTO DE CONDICIONES EXPERIMENTALES SOBRE NEMATODOS MARINOS DE VIDA LIBRE.....	386
LO RUSSO, VIRGINIA; FERRANDO, AGUSTINA; COMMENDATORE, MARTA; PASTOR, CATALINA	
CARACTERIZACIÓN BIOGEOQUÍMICA DE LA CUENCA DEL RÍO SALADO, BUENOS AIRES, ARGENTINA	390
SKORUPKA, C.N.; HEGUILOR, S.; ROMERO, C.; TATONE, L.; MIGOYA, C.; ASTOVIZA, M.; COLOMBO, J.C.	
SEÑALES FLUORESCENTES DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA EN EL RINCÓN Y FRENTE DEL TALUD (ARGENTINA).....	394
ARBILLA, LISANDRO A.; GARZÓN CARDONA, JOHN E.; MARTÍNEZ, ANA M.; LARA, RUBÉN J.	
INFLUENCIA DE LA DESCARGA DE AGUA SUBTERRÁNEA EN LA PLAYA DE PEHUÉN CO (PROVINCIA DE BUENOS AIRES, ARGENTINA).....	398
ANDES, TRINIDAD; MARTÍNEZ, ANA M.; MENÉNDEZ, M. CLARA; PEREYRA, MARCELO T.; PERILLO, GERARDO M. E.; MAVO MASNTRETTA, GIAN MARCO	
SÍLICE AMORFA Y BIOGEOQUÍMICA DEL SILICIO EN SECUENCIAS PEDOSEDIMENTARIAS DEL SUDESTE BONAERENSE.....	402
OSTERRIETH, M.; FRAYSSINET, L.; BENVENUTO, L.; DONNA, ROBERTO.; PAOLICCHI, M ¹ R ² ; FRAYSSINET, C.; BORRELLI, N.; FERNÁNDEZ, HONAINÉ M. N.; MOREL, EDUARDO	
BIOMINERALIZACIONES DE CALCIO Y BIOEROSIÓN, SU ROL EN LA BIOGEOQUÍMICA DE SUELOS Y SEDIMENTOS DEL SUDESTE BONAERENSE	406
OSTERRIETH, M.; FRAYSSINET, L.; CRESTA, J.; DONNA, R.; FRAYSSINET, C.; BORRELLI, N.; ALTAMIRANO, E.; MOREL, EDUARDO	
MICROCAPA SUPERFICIAL: CARACTERIZACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA PARTICULADA EN LA ZONA INTERNA DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA	410
MOYANO, JESSICA S.; MARTÍNEZ, ANA M.; GARZÓN, JOHN E.; FERNÁNDEZ, ELEONORA M.; LARA, R J.	

**DISTRIBUCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA CROMOFÓRICA EN EL RINCÓN
Y FRENTE DEL TALUD (ARGENTINA) 414**

ARBILLA, LISANDRO A.; GILABERT, AZUL S.; GARZÓN CARDONA, JOHN E.; MARTÍNEZ, ANA M.;
LARA, RUBÉN J.

**HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICICLICOS (HAPS) EN AIRE DE LA CIUDAD DE
BAHIA BLANCA Y REGIÓN DEL SUDOESTE BONAERENSE 418**

ARIAS, ANDRÉS; POZO, KARLA; ALVAREZ, MÓNICA; TOMBESI, NORMA

**ESTUDIO DE METODOLOGÍAS DE LIXIVIACIÓN DE METALES EN CENIZAS VOLCÁNICAS
..... 422**

VALLEJO AZAR N. K., PERINO E, GIL. R. A., ESCUDERO L. A.

Las Reuniones Argentinas de Geoquímica de la Superficie son eventos científicos que se realizan regularmente cada dos y tres años desde el año 2009, habiendo tenido como sede diversos puntos del país (Córdoba, Bahía Blanca, Mar del Plata y Puerto Madryn).

La V Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie (V RAGSU) se llevó a cabo del 12 al 14 de junio de 2019 en La Plata (Buenos Aires). La sede del evento fue la Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional de La Plata. El objetivo de la reunión está dirigido a la difusión de los adelantos científicos que se han producido en el ámbito de la geoquímica de la superficie no solo en nuestro país sino también en el mundo. Las temáticas a desarrollar comprenden aspectos de la geoquímica de la superficie asociados a investigaciones en geoquímica sedimentaria, pedológica, hidrológica, hidrogeológica, marina, atmosférica, ambiental, isotópica, biogeoquímica y experimental. La difusión de los resultados científicos y la discusión entre pares, propició el intercambio de experiencias redundando en el diseño de nuevas actividades y/o el crecimiento del campo de acción de la disciplina. Estos aspectos son ampliamente auspiciosos para el desarrollo de futuras investigaciones en colaboración entre los distintos institutos y grupos de trabajo que se dedican a la geoquímica de la superficie.

El Acta de la V Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie contiene las contribuciones presentadas a dicha reunión las cuales fueron evaluadas por expertos en la temática.

Comisión organizadora



VARIABILIDAD DE LAS CONCENTRACIONES DE ^{222}Rn EN EL ACUÍFERO ARENOSO DE LA COSTA BONAERENSE

VARIABILITY OF ^{222}Rn IN THE SANDY AQUIFER OF BUENOS AIRES COAST

Carretero, Silvina¹; Rapaglia, John²; Rodrigues Capítulo, Leandro¹; Kruse, Eduardo¹

¹CONICET, CEIDE, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, ²Sacred Heart University

scarretero@fcnym.unlp.edu.ar

Resumen

El objetivo de este trabajo es analizar la relación entre las concentraciones de ^{222}Rn en el agua subterránea y las variaciones en el ciclo hidrológico en el acuífero arenoso de la costa bonaerense. Se midió profundidad del agua subterránea, conductividad eléctrica in situ y la actividad del ^{222}Rn en varias perforaciones en marzo-2016 y noviembre-2018. Existiría una correlación inversa entre la concentración del ^{222}Rn y la recarga. Se ha identificado una variabilidad en la distribución espacial del ^{222}Rn dentro del cordón costero. No se ha observado una correlación entre el ^{222}Rn y la conductividad eléctrica del agua subterránea.

Palabras clave: Radón, ciclo hidrológico, cordón costero, Buenos Aires.

Introducción

La aplicación del ^{222}Rn como trazador para detectar y calcular la descarga submarina de agua dulce a las zonas costeras es ampliamente utilizado (Burnett y Dulaiova, 2003; Rapaglia et al, 2015). Sin embargo, algunos autores han empleado este elemento para otras aplicaciones en hidrogeología. Kafri (2001) y Schubert et al. (2011) han utilizado el decaimiento del ^{222}Rn para estimar la velocidad del flujo subterráneo. Hamada (2000) se basa en la relación entre la concentración de ^{222}Rn antes y después de que ingrese al pozo para sus cálculos. Las variaciones en la concentración del ^{222}Rn en el pozo reflejan que un aumento en la infiltración acelera el flujo subterráneo. Kasztovsky et al. (2000) han observado que, en el noreste de Hungría, las concentraciones de ^{222}Rn en las perforaciones resultaron en variaciones impredecibles en tiempo y espacio. Mullinger et al. (2009) demostraron, en un sector del Reino Unido, que los cambios estacionales en el acuífero pueden conducir a una variabilidad en las concentraciones de ^{222}Rn . En piezómetros poco profundos observaron que la concentración de ^{222}Rn respondía a cambios estacionales de la capa freática y a eventos de lluvias individuales, aumentando los valores de ^{222}Rn en los periodos de descenso de niveles. Basado en estos antecedentes el objetivo de este trabajo es analizar la relación entre las concentraciones de ^{222}Rn en el agua subterránea y las variaciones en el ciclo hidrológico en el acuífero arenoso de la costa bonaerense. El área de estudio corresponde al cordón costero de la Provincia de Buenos Aires, Argentina, que incluye a los Partidos de La Costa y Pinamar. En el primero, el espesor del acuífero oscila entre 10 y 15 m con profundidades de los niveles freáticos menores a los 3 mbbp (Carretero, 2011), mientras que, en el segundo, la posición del nivel supera los 6 mbbp en un acuífero de entre 20 y 40 m de potencia (Rodrigues Capítulo, 2015). Desde un punto de vista hidroquímico ambos sectores muestran aguas de baja salinidad las cuales presentan un predominio del tipo bicarbonatado cálcico/sódico y cuyo comportamiento es el típico para aguas de reciente infiltración (Rodrigues Capítulo, 2015). El clima es templado húmedo, con una estación de menores precipitaciones en los meses fríos (abril-septiembre) y una húmeda en los meses cálidos (octubre-marzo). La precipitación media anual oscila entre los 900 y 1000 mm, donde el 60% se produce en los meses con mayor evapotranspiración (meses cálidos) por lo que la mayor recarga se produce durante la estación fría (Carretero y Kruse, 2012).

Materiales y Métodos

Se realizaron campañas hidrogeológicas en la costa bonaerense en marzo de 2016 y noviembre de 2018. En la primera se analizó el Partido de La Costa, cuyas perforaciones



fueron evaluadas nuevamente en la segunda, anexándose Pinamar al estudio. Se han seleccionado pozos localizados en sectores de recarga principal, descarga (al oeste y al este) y con influencia de intrusión marina. Se midió profundidad del agua subterránea, conductividad eléctrica in situ y la actividad del ^{222}Rn en varias perforaciones a lo largo del área de interés. El ^{222}Rn fue medido en forma constante utilizando un sistema de detección de ^{222}Rn en el aire (RAD7) modificado para medir agua vía intercambio a través de un mini-módulo con filtro de membrana (Liqui-Cel). Se bombeó el agua al mini-módulo utilizando una bomba peristáltica a una tasa de 0,5-0,8 L/min. La actividad del ^{222}Rn fue continuamente medida por el RAD7 según la técnica descrita por Burnett y Dulaiova (2003). El agua de las perforaciones fue bombeada a través del mini-modulo hasta que se alcanzó la concentración en equilibrio en el detector (aproximadamente 35 minutos). Se realizaron balances hidrológicos diarios según Thornthwaite y Mather (1955), aplicando el software AGROAGUA v.5.0 (Forte Lay et al., 1995) a partir de los cuales se obtuvieron valores de excesos hídricos. Los datos de E_t media diaria fueron obtenidos de acuerdo a FAO-Penman-Monteith (Allen et al. 1998). Debido a la alta permeabilidad de los sedimentos (Sala et al. 1979), se considera que los excesos calculados se transforman directamente en recarga al acuífero.

Resultados

El balance muestra que para ambos ciclos hidrológicos la mayor cantidad de precipitaciones ($\approx 70\%$) se observa en el semestre frío, lo cual es atípico. Usualmente los mayores excesos suelen ocurrir en esta estación, pero debido a los bajos valores de evapotranspiración. En estos casos, además, existe una contribución adicional de cantidad de precipitaciones (Tabla 1). Las situaciones hidrogeológicas a los momentos de los muestreos son muy diferentes. Para el semestre cálido del ciclo hidrológico 2015-16 los excesos fueron de 7 mm y para el semestre frío del ciclo 2017-18 alcanzan los 323 mm. Los niveles freáticos reflejan dicha situación para La Costa, resultando más profundos en marzo-16 (Tabla 2). El promedio de las concentraciones de ^{222}Rn para marzo-16 en La Costa fue de 11023 Bq/m^3 mientras que en noviembre-18 fue de 5502 Bq/m^3 . En Pinamar los valores son más homogéneos y la media fue de 1553 Bq/m^3 resultando en las concentraciones más bajas del área estudiada (Tabla 2). Los valores de conductividad eléctrica en general son menores a $2000 \mu\text{S/cm}$, a excepción de pozos relacionados a interfases agua dulce – agua salada/salobre o afectados por intrusión salina. Las concentraciones de ^{222}Rn no se vieron afectadas por la elevada salinidad, tanto natural como producto de la intrusión marina, ni se observa una relación respecto al ambiente en que se localiza el pozo (Tabla 2).

Conclusiones

Las concentraciones de ^{222}Rn en La Costa han variado a lo largo del tiempo. Existiría una correlación inversa entre la concentración del ^{222}Rn y la recarga. El muestreo bajo condiciones de escasos excesos hídricos presenta valores elevados de ^{222}Rn mientras que, en condiciones de elevados excesos, éste disminuye. Pinamar manifiesta las menores concentraciones de ^{222}Rn con lo cual podría identificarse una variabilidad en su distribución espacial dentro del cordón costero. No se ha observado una correlación entre el ^{222}Rn y la conductividad eléctrica del agua subterránea. Podría plantearse una posible relación entre el espesor del acuífero, gradiente hídrico y velocidad de flujo con las concentraciones de ^{222}Rn que explicaría la variabilidad en la distribución espacial. En marzo-16 el gradiente hídrico calculado para La Costa fue de 0,0012 y la velocidad específica de 0,24 m/d, asociados a valores de ^{222}Rn muy elevados mientras que para noviembre-18 los valores fueron de 0,0016 y 0,32 respectivamente con una actividad del ^{222}Rn menor. Estos parámetros para Pinamar fueron 0,004 y 0,8 m/d y con los valores de ^{222}Rn más bajos. La correspondencia entre factores climáticos, la hidráulica del acuífero y el ^{222}Rn ha sido mencionada en antecedentes, los resultados obtenidos podrían ser incluidos dentro de esos casos. Se plantea continuar con los estudios para fortalecer estas hipótesis.

Tabla 1. Balance hidrológico representativo de las condiciones para el muestreo de marzo-2016 y noviembre-2018. P: precipitaciones; ETP: evapotranspiración potencial; ETR: evapotranspiración real; Exc: excesos

Año hidrológico 2015-2016	Mes	P (mm)	ETP (mm)	ETR (mm)	Exc. (mm)	Año hidrológico 2017-2018	Mes	P (mm)	ETP (mm)	ETR (mm)	Exc. (mm)
Semestre frío	abr-15	34	67,8	24,1	0	Semestre cálido	oct-17	58	64,8	35,1	9,7
	may-15	140	49	37,4	88,7		nov-17	33	64	49,7	1,5
	jun-15	0	37,1	18,3	0		dic-17	36	66,1	37,8	0
	jul-15	70	37,2	11,3	29,7		ene-18	0	66,1	12,6	0
	ago-15	236	48,9	42,6	205,2		feb-18	49	61,4	31,9	0
	sep-15	15	58,2	26,5	0		mar-18	74	72,9	44,6	31,6
	Total	495	298	160	324		Total	250	395,3	211,7	42,8
Semestre cálido	oct-15	42	65,1	42,8	0	Semestre frío	abr-18	157	67,7	51,4	102,3
	nov-15	24	63	24,6	0		may-18	158	51	39,3	100,5
	dic-15	45	63	26,2	7		jun-18	10	36,6	26,7	0
	ene-16	0	65,5	19,9	0		jul-18	103	37,7	30	64,4
	feb-16	37	64,3	25,7	0		ago-18	13	50,3	30,6	0
	mar-16	38	75,3	40,9	0		sep-18	105	58,3	24,9	56,6
	Total	186	396,2	180,1	7		Total	546	301,6	202,9	323,8
	Total anual	681	694	340	331		Total anual	796	697	415	367

Tabla 2. Valores de profundidad de la capa freática, conductividad eléctrica del agua (CE) y concentraciones ²²²Rn para las localidades del Partido de La Costa y Pinamar

		Profundidad (m)		CE (μS/cm)		²²² Rn (Bq/m ³)		Ubicación/Observaciones
		mar-16	nov-18	mar-16	nov-18	mar-16	nov-18	
Partido de La Costa	SC25	1,66	1,20	805	1047	18000	9780	Descarga al mar
	SC1	1,03	0,37	18772	12260	11000	8700	Descarga a la llanura deprimida. Agua salobre
	SC17	1,69	1,13	818	775	1630	6220	Descarga al mar
	SC14	1,32	1,10	1122	1906	8500	5300	Descarga a la llanura deprimida.
	Hostería			913	1365	4630	7810	Descarga al mar
	ND9	2,04	0,88	1762	1562	11500	4710	Zona central recarga
	ST12	4,00	3,25	30600	31600	13250	1320	Afectado por intrusión salina
	ST11	2,02	1,37	787	759	15440	4470	Descarga al mar
	ST4	3,70	2,11	2033	2020	15260	1210	Zona central recarga
Pinamar	PO3		0,63		1031		1320	Zona central recarga
	P15		2,03		1414		1420	Descarga a la llanura deprimida.
	PE3		6,69		353		1320	Zona central recarga
	Playa		1,56		5320		1730	Descarga al mar
	Eolo		4,5		623		1490	Descarga al mar
	Bosque		7,48		577		2040	Zona central recarga



Bibliografía

- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D. y Martin Smith, M.** 1998. Crop evapotranspiration. Guidelines for computing crop water requirements. FAO Irrigation and Drainage Papers 56. FAO, Rome.
- Burnett, W.C. y Dulaiova, H.** 2003. Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements. *Journal of Environmental Radioactivity* 69(1-2): 21-35.
- Carretero, S.** 2011. Comportamiento hidrológico de las dunas costeras en el sector nororiental de la provincia de Buenos Aires. Tesis doctoral Facultad de Ciencias Naturales y Museo, La Plata, Argentina.
- Carretero, S. y Kruse, E.** 2012. Relationship between precipitation and water-table fluctuation in a coastal dune aquifer: northeastern coast of the Buenos Aires province, Argentina. *Hydrogeology Journal*, 20, 1613–1621.
- Forte Lay, J.A., Aiello, J.L. y Kuba, J.** 1995. Software AGROAGUA v.5.0. Veternik, Serbia.
- Hamada, H.** 2000. Estimation of groundwater flow rate using the decay of ^{222}Rn in a well, *Journal of Environmental Radioactivity*, 47, 1–13.
- Kasztovszky, Z., Sajó-Bohus, L. y Fazekas, B.** 2000. Parametric changes of radon (^{222}Rn) concentration in ground water in Northeastern Hungary. *Journal of Environmental Radioactivity*, 49, 171-180.
- Kafri, U.** 2001. Radon in groundwater as a tracer to assess flow velocities: Two test cases from Israel. *Environmental Geology*. 40. 392-398. 10.1007/s002540000164.
- Mayer, A., Bach Thao, N. y Banton, O.** 2016. Using radon-222 to study coastal groundwater/surface-water interaction in the Crau coastal aquifer (southeastern France). *Hydrogeology Journal*. 24. 10.1007/s10040-016-1424-9.
- Mullinger, N.J., Pates, J.M., Binley, A.M., y Crook, N.P.** 2009. Controls on the spatial and temporal variability of ^{222}Rn in riparian groundwater in a lowland Chalk catchment. *Journal of Hydrology*, 376, 58-69.
- Rapaglia, J., Grant, C., Bokuniewicz, H., Pick, T. y Scholten, J.** 2015. A GIS typology to locate sites of submarine groundwater discharge. *Journal of Environmental Radioactivity*, 145, pp.10-18.
- Rodrigues Capitulo, L.** 2015. Evaluación geohidrológica en la región costera oriental de la provincia de Buenos Aires. Caso de estudio Pinamar. Tesis doctoral. La Plata: Facultad de Ciencias Naturales y Museo
- Sala, J., González, N., Hernández, M., Martín de Uliana, E., Cheli, E. y Kruse, E.** 1976. Factibilidad de provisión de agua subterránea a la localidad de San Clemente de Tuyú-El Tala: Provincia de Buenos Aires. Informe. Cátedra de Hidrogeología. Facultad de Ciencias Naturales-Cooperativa de Obras Sanitarias de San Clemente del Tuyú, La Plata, Argentina
- Schubert, M., Brueggemann, L., Knoeller, K. y Schirmer, M.** 2011. Using radon as an environmental tracer for estimating groundwater flow velocities in single-well tests. *Water Resources Research*, 47, W03512, doi 10.1029/2010WR009572.
- Thorntwaite, C. y Mather, J.** 1955. The water balance. *Climatology*. 8,1–37.



GASES NOBLES EN EL ESTUDIO DEL ACUIFERO PAMPEANO

NOBLE GASES APPLIED TO THE STUDY OF THE PAMPEANO AQUIFER

Martínez, Daniel¹; Matsumoto, Takuya²; Fourré, Elise³; Quiroz Londoño, Orlando Mauricio¹; Solomon, Kip⁴.

¹CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata, ²Organismo Internacional de Energía Atómica; ³Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-sur-Yvette, Francia; ⁴Universidad de Utah, Estados Unidos.

demarti@mdp.edu.ar

Resumen

La solubilidad de los gases en agua es un proceso que puede ser acotado con un número reducido de variables ambientales. Los gases nobles, por su carácter no reactivo, son trazadores ideales para estudios en aguas subterráneas. Algunos de ellos son radionúclidos o productos de desintegración radiactiva, lo cual les confiere especial interés para la datación. En varias localizaciones en el sudeste de la provincia de Buenos Aires se tomaron muestras para la determinación de gases nobles por espectrometría de masas. Los resultados aportan al conocimiento en diferentes aspectos. Por una parte se ha determinado el componente de exceso de aire que se vincula con las oscilaciones del nivel freático. La temperatura del agua durante la recarga se calculó en un promedio de 13,4°C. La relación $^3\text{H}/^3\text{He}$ permite determinar un gradiente de edades desde 5 a más de 40 años, mientras que las concentraciones de ^4He resultan adecuadas como indicador de edades relativas.

Palabras clave: acuífero Pampeano, gases nobles, edad del agua subterránea, temperatura de recarga.

Introducción

La medición de las concentraciones de gases es un proxy importante para los estudios de aguas subterráneas, ya que la cantidad disuelta de gas en el agua refleja las condiciones ambientales durante la disolución. Es especialmente interesante, ya que a medida que el agua subterránea se aísla de la atmósfera, el contenido de gas disuelto, si se conserva, es una herramienta útil para obtener información sobre las condiciones del área de recarga. Sin embargo, para preservar las concentraciones obtenidas durante la recarga, esos gases deben ser no reactivos, y este es el caso de los gases nobles (He, Ar, Xe, Kr, Ne). Por esta razón, los gases nobles son excelentes herramientas geoquímicas para investigar una variedad de parámetros físicos de sistemas geológicos y ambientales (Aeschbach-Hertig et al., 1999).

Gracias a dos Proyectos de Investigación Coordinados (CRP) sucesivos del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), se pudo obtener una cantidad interesante de datos de gases nobles en muestras de agua del Acuífero Pampeano, en el sureste de la Prov. de Buenos Aires. (Figura 1). En esta contribución se presentan los principales resultados que hacen a la caracterización de las aguas subterráneas a partir del estudio de los gases nobles.

Materiales y Métodos

El área de estudio se centra principalmente en las cuencas del río Quequen Grande (QGRC) y la cuenca de la laguna de Mar Chiquita (MChLC), ambas alrededor de 10.000 km², en el sudeste de la provincia de Buenos Aires. Estas cuencas son representativas de las condiciones dominantes y la hidrogeología general de la llanura húmeda de pampa. Las muestras de agua subterránea para análisis de tritio (^3H) y gases nobles se recolectaron durante 4 campañas de muestreo diferentes (figura 1): mayo de 2008, abril / mayo de 2012, noviembre de 2012 y abril / mayo de 2014. Algunos puntos de muestreo corresponden a pozos con algunos sistemas de bombeo previamente instalados (G117, G220, G156, G880 y G881), mientras que los otros puntos de muestreo son piezómetros multinivel perforados con fines de investigación en cuatro ubicaciones diferentes, seleccionadas según la trayectoria del agua subterránea definida a partir de los contornos del nivel del agua. Los piezómetros multinivel se perforaron a

profundidades de 12 m, 24 m y 48 metros en las localidades de Vivotatá, San Manuel y Lobería, y de 10, 20 y 30 m en INTA Balcarce, habiéndose tocado el basamento en el último. Se desconoce la profundidad total de los pozos G156, G889 y G881, pero se estima de entre 20 m y 30 m, mientras que el pozo G220 es de 80 m y el G117 de 100 m.

Los pozos fueron bombeados hasta la estabilización de la temperatura, el pH y la conductividad eléctrica (EC) para asegurar la representatividad de la muestra. Se usó una bomba MP1 Gundfos en el modo de baja velocidad para el agua extraída en los piezómetros anidados. Se tomaron muestras en botellas plásticas para iones mayoritarios, isótopos estables y tritio, y para gases nobles se tomaron en tubos de cobre (Stute y Schlosser, 2000).

Los análisis de ^3H y gases nobles se realizaron en diferentes laboratorios: a) los análisis de muestras tomadas en mayo de 2008 en la Universidad de Utah utilizando un sistema de purificación criogénica y un espectrómetro de masas de campo sectorial (MAP215-50), b) las muestras tomadas en mayo de 2012, noviembre de 2012 y abril de 2014 se analizaron en el Laboratorio de Hidrología Isotópica del Organismo Internacional de Energía Atómica, c) un conjunto completo de muestras tomadas en noviembre de 2012 sobre los piezómetros anidados se analizaron en el Laboratorio de Ciencias del Climat et L'Enviroment (Francia) midiendo ^3H y los isótopos de He y Ne para la datación de $^3\text{H}/^3\text{He}$ (Martínez et al., 2016).

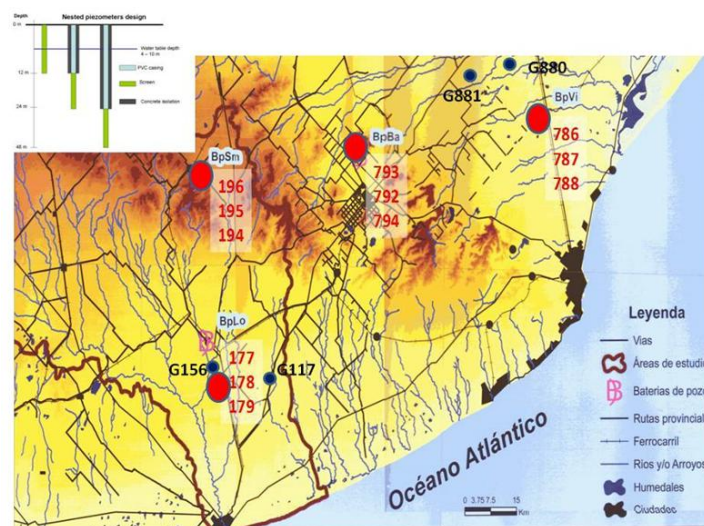


Figura 1. Localización y características de los pozos de muestreo.

Resultados

Temperatura de recarga

La solubilidad de los gases disueltos es una función de la temperatura de recarga y la cantidad de aire en exceso. Al analizar múltiples gases nobles (Ne, Ar, Kr, Xe) que tienen diferentes sensibilidades al exceso de aire (por ejemplo, Ne) y temperatura (por ejemplo, Xe), es posible resolver tanto el exceso de aire como la temperatura de recarga. Ver Aeschbach-Hertig y Solomon (2013) para más detalles.

La temperatura de los gases nobles (NGT) en las muestras recolectadas tiene un valor promedio de 13.4°C y una desviación estándar (STD) de 3.7°C . La mayoría de las NGT (87%) se encuentran en el rango del valor promedio más o menos la STD (de 9.5°C a 18.4°C). La temperatura promedio anual del aire de los datos que cubren el período 1995-2007 correspondiente a los sitios INTA Balcarce, Mar del Plata y Estancia La Ventura es de 13.6°C (Glok Galli et al., 2014). La temperatura media anual del aire se considera un buen indicador de la temperatura media del suelo y, por lo tanto, de la temperatura de recarga.

Exceso de aire

En prácticamente todas las muestras, las concentraciones de gases nobles derivados de la atmósfera superan los valores de solubilidad de equilibrio. Este componente "adicional" se

llama exceso de aire y puede explicarse por la disolución en el nivel freático del aire atrapado en el suelo. Este componente de exceso de aire se puede observar en todas nuestras muestras, siendo en la mayoría de las muestras (45%) con valores de exceso de aire por debajo de 5 cm³/kg. El exceso se puede esperar en un acuífero, donde la capa freática fluctúa continuamente según las entradas de recarga, a mayores fluctuaciones mayor exceso de aire.

Edad según ³H/³He

Una de las aplicaciones más interesantes de los gases nobles para los estudios de agua subterránea es la determinación del tiempo de residencia del agua subterránea, generalmente se dice que es la edad del agua. Los conceptos básicos de la datación de aguas subterráneas con ³H/³He se pueden encontrar en Solomon y Cook (2000) entre otros. Se basó en el requisito previo de que la masa de agua esté aislada de la atmósfera una vez en la zona saturada. La "edad aparente" según se puede obtener mediante la determinación del ³He producido por la desintegración del tritio, o ³He tritigénico (³He_{tri}), donde la edad se define por

$$\tau = \lambda^{-1} \ln \left(1 + \frac{{}^3\text{He}_{\text{tri}}}{{}^3\text{H}} \right)$$

donde λ es la constante de desintegración, ³H es la concentración de tritio medida y ³He_{tri} es la fracción del ³He total que se produce por el decaimiento del ³H. El gradiente y distribución de edades para los piezómetros multinivel fue estudiado por Martínez et al. (2016), pero en la figura 2 se incluyen las edades determinadas en todos los pozos y fechas de muestreo.

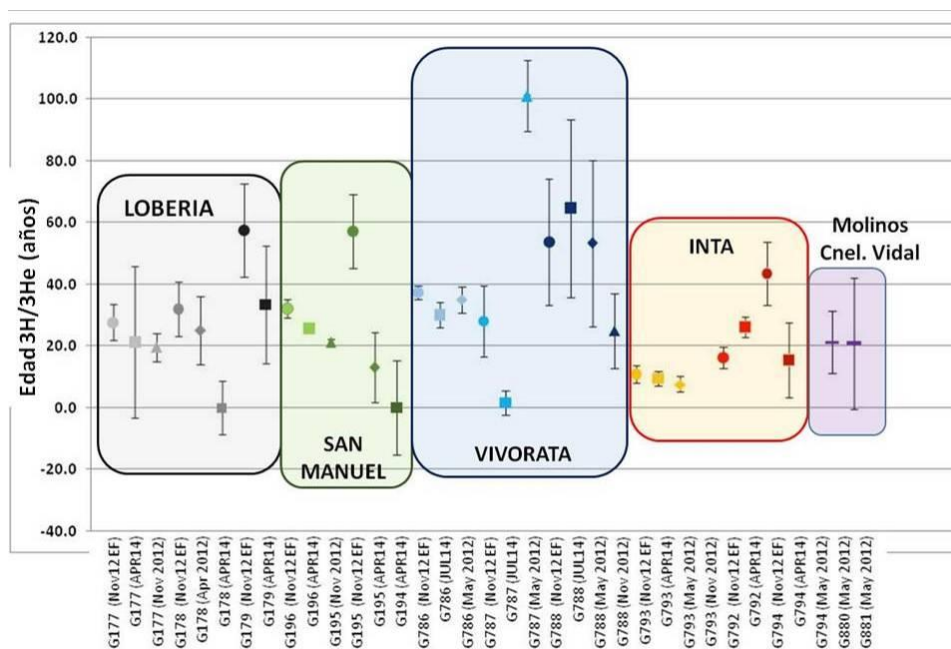


Figura 2. Edades aparentes según ³H/³He en las muestras tomadas

⁴He como indicador de edad

Solomon et al. (1996) han demostrado que ⁴He puede ser útil como una herramienta de datación de aguas subterráneas en un rango de decenas a cientos de años. Esto es posible porque en la cadena de desintegración del uranio se emiten partículas alfa, que son esencialmente núcleos de ⁴He, el cual por su carácter de gas noble se acumula en el agua, siendo su mayor contenido indicador de mayor tiempo de contacto con los minerales.

La comparación de la relación ³He/⁴He (R) en muestras con la relación atmosférica (Ra) de 1.384x10⁻⁶, mostró que 27 de las 34 muestras están en el rango de R / Ra entre 0.90 y 1.1, que indica una clara similitud a la relación atmosférica. Solo tres muestras están en el rango de 0.8 a 0.9, correspondientes al piezómetro intermedio en el sitio de Vivorata (G787) y al pozo G117

(100 m de profundidad). Siete muestras están en el rango 0.7-0.8, pertenecientes a las cuatro muestras del piezómetro más profundo en el sitio de Vivoratá (G788), dos al piezómetro más profundo en el sitio de Lobería (G179), y el restante al piezómetro intermedio en el sitio de Vivoratá (G787). Una muestra (G220) tiene un valor bajo de R/R_a de 0.293. La utilidad del ^4He terrigénico como indicador de sistemas de flujo, puede observarse en la figura 3, en un gráfico de las relaciones $^3\text{He}/^4\text{He}$ y Ne/He .

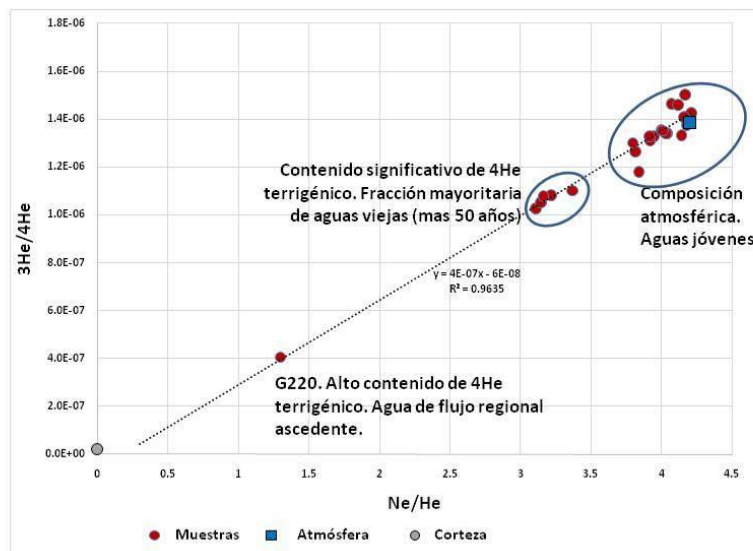


Figura 3. Relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ y Ne/He en el acuífero pampeano.

Conclusiones

Las determinaciones de gases nobles permiten establecer las temperaturas de recarga del acuífero Pampeano en 13.6°C, con valores de exceso de aire en general menores de 5 cm³/kg. Las edades según $^3\text{H}/^3\text{He}$ van desde pocos años hasta unos 50 años (límite del método), pero la aplicación del ^4He permite identificar muestras de flujo regionales con aguas más viejas.

Bibliografía

- Aeschbach-Hertig W, Peeters F, Beyerle U, y Kipfer R, 1999. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research*, Vol. 35, N° 9: 2779–2792.
- Aeschbach-Hertig W., Solomon D.K., 2013. Noble Gas Thermometry in Groundwater Hydrology. In: Burnard P. (eds) *The Noble Gases as Geochemical Tracers*. *Advances in Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg
- Glok Galli M., Martinez D.E, Kruse E., Lima L. Grondona S., 2014. Hydrochemical and isotopic characterization of the hydrological budget of a MAB reserve: Mar Chiquita lagoon, province of Buenos Aires, Argentina. *Environmental Earth Sciences*, Volume 72, Issue 8 (2014), Page 2821-2835.
- Martinez D.E., Fourre E., Quiroz Londoño O.M., Jean-Bapiste P., Glok Galli M., Dapogni A. y Grondona S., 2016. Residence time distribution in a large unconfined-semiconfined aquifer in the Argentine's Pampas using $^3\text{H}/^3\text{He}$ and CFCs tracers. *Hydrogeology Journal*: 24(5), 1107-1120.
- Solomon D.K., Hunt A. Poreda R.J., 1996. Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: implications for dating young groundwaters. *Water Res. Research* 32(6): 1805-1813.
- Solomon, D. K. y Cook P.G., 2000. ^3H and ^3He , in *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, Cook and Herczeg, eds., Kluwer Academic Press, 397-424.
- Stute M., y Schlosser P., 2000. Atmospheric noble gases. Capítulo 11: 349-437. En Cook P. y Herczeg A. Eds. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Academic Publishers.



DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO ISOTÓPICO DURANTE LA DESNITRIFICACIÓN POR ETANOL

DETERMINATION OF THE ISOTOPIC ENRICHMENT FACTOR DURING DENITRIFICATION BY ETHANOL

Ceballos, Elina¹; Margalef, Rosanna²; Carrey, Raul²; Ayora, Carlos³

¹CONICET-IHLLA, República de Italia 780, Azul, BA, C.C. 47 (B7300), Argentina, ²Grupo de Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente, Dep. Mineralogía, Petrología y Geología Aplicada, Facultad de Ciencias de la Tierra, Universidad de Barcelona, España, ³Departamento de Geociencia, Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA-CSIC, C/Jordi Girona, 18, 08028 Barcelona, España.

eceballos@faa.unicen.edu.ar

Resumen

En este estudio se han realizado experimentos de tipo batch para calcular el fraccionamiento isotópico del NO_3^- durante la desnitrificación que tiene lugar en las aguas subterráneas con contenidos de nitratos superiores a los 240 mg/L en un sitio de la Cuenca del río Matanza-Riachuelo (CMR). En medio anóxico (caja de guantes con una atmósfera de argón), se utilizaron botellas de vidrio que se llenaron con 15 mg de sedimento, 75 mL de agua con un contenido de nitrato de 243 mg/L y se añadió 30 μL de etanol. Los valores isotópicos del NO_3^- durante el proceso desnitrificante variaron en un rango de +11.20 a +56.50 para $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ y entre +7.05‰ a +65.68‰ para $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$. Los valores del factor de enriquecimiento isotópico obtenidos fueron -27.5‰ para ϵN y de -33.7‰ para ϵO .

Palabras Claves: Desnitrificación heterótrofa, fraccionamiento isotópico, agua subterránea.

Introducción

En Argentina, la degradación de las aguas subterráneas por la presencia de nitrato (NO_3^-) es una de las problemáticas más comunes debido al uso de extensas áreas para actividades agrícola-ganaderas, como así también a causa de alta densidad poblacional sin un sistema de cloacas (Carbo et al., 2009; Aranibar et al., 2011; Martínez et al., 2014; Giuliano et al., 2015). En la cuenca del río Matanza-Riachuelo (CMR), la cuenca más poblada, industrializada y contaminada de Argentina, (Zabala et al., 2016), se han medido contenidos de NO_3^- de hasta 200 mg/L en las aguas subterráneas (Ceballos et al., 2016, 2018), superando el límite permitido para el consumo humano (45 mg/L) establecido por el Organismo Mundial de la Salud (OMS), lo que se convierte en un riesgo para la población, ya que en varias zonas de la cuenca el agua de consumo es de origen subterráneo.

La desnitrificación es el principal proceso natural para atenuar la contaminación por nitratos en las aguas subterráneas. El estudio de la composición isotópica de los compuestos de nitrógeno es útil para conocer la eficacia de la desnitrificación. Así, durante la desnitrificación, a medida que la concentración de nitrato disminuye, el N y O del nitrato residual se enriquecen en sus isótopos pesados $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$, provocando el fraccionamiento isotópico (Fukada et al., 2003; Kendall et al., 2007). Este fraccionamiento isotópico ha demostrado ser útil para distinguir entre la desnitrificación y otros procesos como la dilución, que también puede disminuir la concentración de NO_3^- pero sin cambiar el valor isotópico, en áreas donde se observa una disminución en la concentración de nitrato (Kendall et al., 2007; Amiri et al., 2015; Vitòria et al., 2008). El estudio de las composiciones de isótopos $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ y las concentraciones de nitrato permiten determinar el factor de enriquecimiento isotópico correspondiente (ϵ), utilizado para caracterizar la extensión de los procesos de atenuación (Fukada et al., 2003). En este estudio, experimentos de tipo batch en laboratorio fueron realizados para obtener el factor de fraccionamiento isotópico (ϵ) para N y O del NO_3^- durante la reacción de desnitrificación con sedimentos y agua del acuífero contaminado de la CMR.

Materiales y métodos

Ensayos batch

Se utilizó un total de 12 botellas de vidrio de 0.125 L selladas. Los batch se montaron dentro de una caja de guantes con una atmósfera de argón para eliminar cualquier traza de O_2 disuelto existente. En cada botella se colocó sedimento del acuífero freático y agua extraída de una perforación de 20 m de profundidad ubicado en el barrio San Ignacio, localidad El Jagüel. Posteriormente se les añadió etanol, en una proporción C/N 3:1. Cada botella fue llenada con 15 g de sedimento, 75 mL de agua subterránea con un contenido de nitrato de 243 mg/L y 30 μ L de etanol. Luego, se quitaron de la caja de guantes y se envolvieron con papel de aluminio para evitar procesos de fotodegradación y se colocaron a temperatura ambiente con agitación continua. Las botellas correspondientes a cada sistema fueron abiertas después de un tiempo estipulado e inmediatamente filtradas con filtro (nylon) de 0.22 μ m y conservadas a 4 °C hasta su análisis.

Técnicas analíticas

El análisis químico de NO_3^- y NO_2^- se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El NH_4^+ se determinó por colorimetría. Para el análisis del carbono orgánico disuelto (COD), las muestras filtradas con un filtro de 0.22 μ m fueron sometidas a una combustión total de la materia orgánica y el CO_2 producido se cuantificó por absorción en el IR (TOC 500 SHIMADZU).

Los análisis isotópicos $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}O$ de nitrato disuelto de las muestras de agua extraídas de los experimentos, se obtuvieron siguiendo el método desnitrificador de Sigman et al. (2001) y Casciotti et al. (2002). Los análisis isotópicos para el NO_3^- se prepararon en el laboratorio del grupo de investigación Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente y se analizaron en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

La composición isotópica se expresa en términos de la notación δ por mil (‰) con respecto a los estándares internacionales: V-SMOW (agua oceánica media estándar de Viena) para $\delta^{18}O$, AIR (N_2 atmosférica) para $\delta^{15}N$ siguiendo la ecuación 1.

$$\delta^{15}N = \frac{R_{\text{muestra}} - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \times 1000; \text{ donde } R = {}^{15}N/{}^{14}N \quad (1)$$

Las variaciones en las composiciones isotópicas de $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}O$ durante la desnitrificación, se expresan según el modelo de Rayleigh (Ecuaciones 2 y 3), donde ϵ es el factor de enriquecimiento isotópico que depende de los materiales y las características del acuífero (Mariotti et al., 1981).

$$\delta^{15}N_{\text{residual}} = \delta^{15}N_{\text{inicial}} + \epsilon N \ln([NO_3^-]_{\text{residual}}/[NO_3^-]_{\text{inicial}}) \quad (2)$$

$$\delta^{18}O_{\text{residual}} = \delta^{18}O_{\text{inicial}} + \epsilon O \ln([NO_3^-]_{\text{residual}}/[NO_3^-]_{\text{inicial}}) \quad (3)$$

Resultados

La atenuación del NO_3^- con el tiempo se muestra en la Figura 1A. La concentración inicial de nitrato (4.1 mM) disminuye hasta 3.3 mM en las primeras 18 h y se elimina completamente a las 31 h. La disminución de la concentración de NO_3^- coincide con el incremento de la de NO_2^- desde 0.22 mM hasta 1.7 mM a las 28 h y después disminuye hasta 0.003 mM a las 39 h. Por otro lado, el contenido de COD varió de 11.84 mM a 3.3 mM durante el proceso de desnitrificación. Por lo tanto, el C orgánico oxidado para eliminar el N del sistema fue de 4.45 mM.

Los valores isotópicos del NO_3^- durante el proceso desnitrificante variaron en un rango de +11.20 a +56.50 para $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ y entre +7.05‰ a +65.68‰ para $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$. La gráfica de $\delta^{15}N$ vs. $\delta^{18}O$ de la Figura 1B muestra un R^2 de 0.968 y una pendiente de 1.192. Estos valores confirman que la atenuación del NO_3^- durante el experimento fue causada por desnitrificación. El valor de ϵ es calculado por la pendiente de la regresión lineal entre $\ln [NO_3^-]$ y $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}O$. Si se produce la desnitrificación, se observa una correlación lineal y la pendiente se corresponde

con la ϵ (Kendall et al., 2007). Las muestras estudiadas mostraron una buena correlación entre estos parámetros. Las gráficas de la Figura 1C y D muestran que los valores del factor de enriquecimiento isotópico obtenidos fueron -27.5‰ para ϵ_N y de -33.7‰ para ϵ_O , respectivamente. La relación ϵ_N/ϵ_O para los materiales del acuífero fue de 0.816, cayendo dentro de las relaciones obtenidas en experimentos de laboratorio utilizando materiales de acuíferos con altos contenidos de C orgánico (Carrey et al., 2013, 2014).

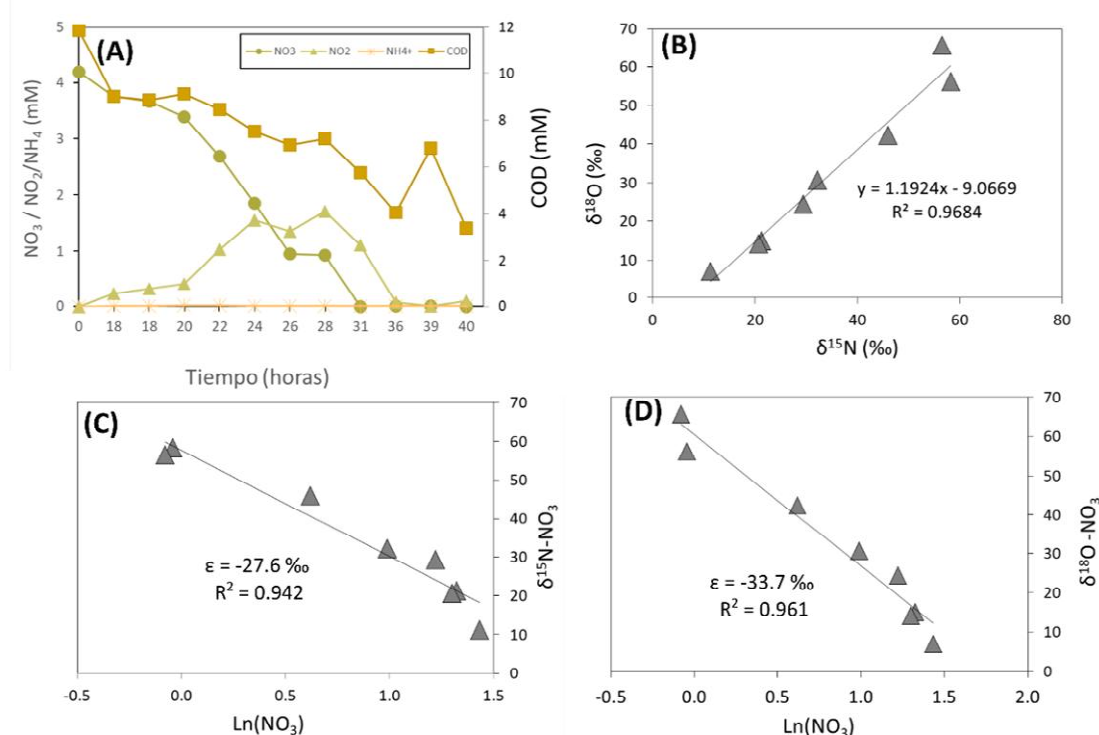


Figura 1. A) Desnitrificación utilizando etanol como donador de electrones; B) $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$ de las muestras extraídas de los experimentos: la pendiente es típica de procesos desnitrificantes; C) Gráfica de $\delta^{15}\text{N}$ vs $\ln(\text{NO}_3^-)$: la pendiente corresponde al factor de enriquecimiento isotópico de ^{15}N y D) Gráfica de $\delta^{18}\text{O}$ vs $\ln(\text{NO}_3^-)$: la pendiente corresponde al factor de enriquecimiento isotópico de ^{18}O .

Conclusiones

Se realizaron experimentos batch para cuantificar el factor de fraccionamiento del NO_3^- durante la desnitrificación utilizando sedimentos y agua del acuífero de un sector de la Cuenca del río Matanza-Riachuelo. Se observó que la atenuación del NO_3^- produjo un aumento del fraccionamiento isotópico del N y O del NO_3^- residual. Los valores del factor de enriquecimiento isotópico obtenidos para el NO_3^- fueron -27.5‰ para ϵ_N y de -33.7‰ para ϵ_O , valores mucho mayores que los calculados en experimentos utilizando materiales de acuíferos con alto contenido de C orgánico. Esto indicaría que las variaciones en el fraccionamiento isotópico durante la desnitrificación, además de explicarse por las variaciones en la velocidad de reacción, podrían verse influenciada por la comunidad bacteriana presente en el acuífero.

Bibliografía

- Amiri, H., Zare, M. y Widory, D. 2015. Assessing sources of nitrate contamination in the Shiraz urban aquifer (Iran) using the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ dual-isotope approach. *Isot. Environ. Health Stud.* <http://dx.doi.org/10.1080/10256016.2015.1032960>.
- Aranibar, J. N., P.E. Villagra y M.L. Gomez, E. Jobbágy, M. Quiroga, R.G. Wuilloud, R.P. Monasterio, and A. Guevara., 2011. Nitrate dynamics in the soil and unconfined aquifer in arid groundwater coupled ecosystems of the Monte desert, Argentina, *J. Geophys. Res.*, 116, G04015.
- Casciotti, K.L., Sigman, D.M., Hastings, M.G., Böhlke, J.K. y Hilkert, A., 2002. Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. *Anal. Chem.* 74 (19), 4905–4912.



- Carbo, L.I., M.C. Flores y Herrero M.A.** 2009. Well site conditions associated with nitrate contamination in a multilayer semiconfined aquifer of Buenos Aires, Argentina. *Environ Geol.* 57:1489–1500.
- Carrey, R., Otero, N., Soler, A., Gómez-Alday y J.J., Ayora, C.** 2013. The role of lower Cretaceous sediments in groundwater nitrate attenuation in central Spain: column experiments. *Appl. Geochem.* 32, 142–152.
- Carrey, R., Otero, N., Vidal-Gavilan, G., Ayora, C., Soler, A., Gomez-Alday, J.J.,** 2014a. Induced nitrate attenuation by glucose in groundwater: flow-through experiment. *Chem. Geol.* 370 (0), 19-28.
- Ceballos E., Bea S., García Einschalg F., Sancí R.** 2016. Especiación y movilidad del cromo en aguas subterráneas contaminadas de un sector de la cuenca del Río Matanza-Riachuelo, Buenos Aires, Argentina. IX Congreso Argentino de Hidrogeología y VII Seminario Hispano Latinoamericano. Catamarca, Argentina Editorial Científica Universitaria UNCA. ISBN 978-987-661-222-7
- Ceballos, E., Bea, S. A., Sancí, R.** 2018 Applying reactive transport modeling in a chromium contaminated site in the Matanza-Riachuelo Basin, Buenos Aires, Argentina. *International Journal of Environment and Health.* Vol. 9, No. 1.
- Fukada, T., Hiscok, K., Dennis, P.F., Grischek, T.** 2003. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Res.* 37, 3070–3078.
- Giuliano, M.J., Blarasin, M.T., Panarello, H.,** 2015. Evaluación de la geoquímica e isótopos del nitrato en el acuífero libre de una llanura con actividad agropecuaria, Córdoba, Argentina. *Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán*, Vol. 19, No.1, ISSN 1665-529-X.
- Kendall, C., Elliott, E.M., Wankel, S.D.** 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. (Chapter 12). In: Michener, R.H., Lajtha, K. (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, second ed. Blackwell Publishing, pp. 375–449.
- Martínez, D., E., Moschione, E., Bocanegra, M., Glok Galli, R., Aravena.** 2014. Distribution and origin of nitrate in groundwater in an urban and suburban aquifer in Mar del Plata, Argentina. *Environ Earth Sci.* 72:1877–1886.
- Sigman, D.M., Casciotti, K.L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M., Böhlke, J.K.** 2001. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Anal. Chem.* 73, 4145–4153.
- Vitoria, L., Soler, A., Canals, A., Otero, N.** 2008. Environmental isotopes (N, S, C, O, D) to determine natural attenuation processes in nitrate contaminated waters: example of Osona (NE Spain). *Appl. Geochem.* 23, 3597–3611.
- Zabala, M.E., M., Manzano, L., Vives.** 2016. Groundwater chemical baseline values to assess the recovery plan in the Matanza-Riachuelo River basin Argentina. *Science of the Total Environment*, Vol. 541, pp.1516–1530.



IDENTIFICACION DE FUENTES POTENCIALES DE LITIO EN LAS SALMUERAS PROFUNDAS DEL SALAR DE OLAROSZ MEDIANTE ANALISIS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS

IDENTIFICATION OF POTENTIAL SOURCES OF LITHIUM IN DEEP BRINES OF THE OLAROSZ SALAR USING A GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC APPROACH

Garcia, M.G.^{1,2}; Borda, L.G.¹; Godfrey L.V.³, López Steinmetz R.L.^{4,5}, Losada-Calderon, A.⁶

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET -UNC, ²FCEfyN Universidad Nacional de Córdoba, ³Earth and Planetary Sciences Department, Rutgers University, ⁴Instituto de Geología y Minería, Universidad Nacional de Jujuy ⁵Instituto de Ecorregiones Andinas (INECOA), Universidad Nacional de Jujuy – CONICET ⁶Orocobre Ltd

gabriela.garcia@unc.edu.ar

Abstract

The salar de Olaroz is the main Li project in Argentina but the sources and dynamics of the element in this basin are still unknown. In order to identify sources and to understand the dynamics of Li in the salt pan, chemical and isotopic analysis ($\delta^7\text{Li}$, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of brines, thermal waters, ignimbrites and sediments outcropping in the basin were performed. The results indicate that the origin of the Li present in the brines is the result of bedrock weathering (likely volcanoclastic sediments and ignimbrites), enhanced by warm thermal waters circulating at depth. An important fraction of Li is likely adsorbed onto clay minerals and Fe (hydr)oxides present in deep fine-grained sediments. Therefore, it is expected that high concentrations of Li are also found in sediments.

Key words: *ignimbrites, weathering, $\delta^7\text{Li}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, thermal springs.*

Introduction

The world's largest lithium-bearing evaporite basins are in the Puna Plateau, where several hydroclimatic and geological factors converge to develop lithium-rich brine deposits (Munk et al, 2016). One of the most recent operations in the northern Puna region of Argentina is emplaced in the Salar de Olaroz, where the company Sales de Jujuy produces Li carbonate.

The Salar de Olaroz is a 130 km² salt pan fed by two main rivers. The Rosario River is the main fluvial system. It discharges in the northern part of the salt pan (Fig. 1), where it forms a large alluvial fan with numerous springs of geothermal water with outlet temperatures lower than 30°C (Peralta Arnold et al., 2017). The other main tributary to the salar is the Archibarca River that reaches the salt pan from the South-west (López Steinmetz et al., 2018).

The main units in the study area consist of Lower to Middle Ordovician (Santa Victoria Group) metasedimentary rocks that outcrop in the ranges that confine the salar; Cretaceous to Palaeocene rift-related sedimentary rocks (Salta Group); Upper Eocene to Middle to Upper Miocene synorogenic red beds; Middle to Upper Miocene fluvial to lacustrine units with intercalated air fall tuffs and pyroclastic flow deposits (Tiomayo, Trincheras and Pastos Chicos Formations); Upper Miocene-Pliocene sedimentary/volcanoclastic deposits (Loma Blanca/Sijes Formations) which are also recording the onset of evaporative systems. Widespread Upper Miocene-Pliocene and Pleistocene ignimbrites cover large areas of the basin catchments. Quaternary alluvial fans extend between the foot of the mountains and the low-lying flat areas, which are in turn covered by fine-grained lacustrine sediments and salt pans.

Although felsic volcanic rocks such as ignimbrites and volcanic-related hydrothermal activity have been considered the main sources of Li to Andean salars (Lowenstein and Risacher 2009), there is still little geochemical information about the bulk Li concentrations in such volcanic rocks and thermal waters. Thus, the sources of Li in the brines hosted at the salar de Olaroz remain still unknown. Contributions of Li from rock weathering can be assessed using the $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ratio because ^6Li partitions preferentially into secondary minerals formed during

chemical weathering of silicate rocks (e.g., clays and oxides/hydroxides), while ^7Li partitions preferentially into the associated water (i.e., Pogge von Strandmann et al. 2010). $\delta^7\text{Li}$ values can be also a valuable tool to trace Li contributions from geothermal water inputs (Penniston-Dorland et al., 2017).



Figure 1. Study area and location of sampling points

Only a few data of Li isotopes in the Puna's waters and brines are available. For example, Godfrey et al. (2013) inferred Li contributions to the Hombre Muerto salar's brines (Southern Puna of Argentina) from geothermal waters that likely recharge the main river discharging into the salar, as the low $\delta^7\text{Li}$ values ($\delta^7\text{Li} = +3.4\text{‰}$) measured in the river are compatible with a hydrothermal source of Li. In addition, these authors conclude that Li is physi-sorbed into clay minerals during the transport from the sources until its final accumulation in the brines. More recently, Rojas and Alonso (2018) reported $\delta^7\text{Li}$ values for the shallow and deep brines of the Ratones and Centenario salars (southern Puna) that averaged $+9.2$ and $+9.7\text{‰}$ respectively. Based on the Li and stable water isotopes signatures, the authors propose that the main contribution of Li to these salars is related to the interaction of surface saline waters with regional rocks such as andesites, pegmatites and pyroclastic deposits.

Even though the Olaroz salar is currently the most important Li mine in Argentina, the sources and dynamics of Li in the basin are still unknown. Therefore, the main goal of this work is to analyse the Li isotope signatures of deep and shallow brines as well as freshwater discharging into the salar de Olaroz in order to identify potential sources and to define the geochemical processes that control its distribution between the aqueous and mineral phases within the aquifers.

Materials and Methods

Shallow brines were collected from ~60 cm deep pits dug along two transects located in the northern and central part of the salar nucleus in April 2016, while deep brines (150-450 m b.s.) were collected in May 2018 from the network of exploitation boreholes drilled by the mining company. Samples of the Archibarca and Rosario Rivers were collected a few kilometres upstream of where they discharge into the salar during both sampling campaigns. Other water samples were collected from shallow lakes and outlets of thermal water located in the northern margin of the salar nucleus (Fig. 1). Samples of the Toro and Coranzulí ignimbrites were collected from outcrops located in the northern part of the salar, while samples of the Sijes and Trinchera formations were collected in the southern and western border of the salar.

The chemical composition of brines and rocks was measured by ICP-MS (ThermoScientific iCap-Q) at Rutgers University, after multi-acid digestion ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$). Lithium and strontium

isotopes were also analysed at Rutgers University, using a ThermoScientific Neptune Plus multicollector ICP-MS (MC ICP-MS). Li was separated from other constituents in a two-stage column process using cation resin AG50W-X12 and 0.5N HCl. Samples were checked to insure quantitative Li recovery and separation from Na before analysis; seawater was also analysed to further check on column and instrument performance. Lithium isotope analyses followed the standard-bracketing method once signal intensities were matched to the bracketing standard to within 5%. Isotope data are reported as $\delta^7\text{Li}$ in ‰ units relative to NIST standard L-SVEC, where:

$$\delta^7\text{Li} = [((^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{muestra}} - (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{L-SVEC}}) / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{L-SVEC}}] * 1000$$

Strontium determinations were carried out using a ThermoScientific Neptune Plus multicollector ICP-MS following extraction using Sr-specific resin (Eichrom). NIST 987 run during analysis periods was $0.710270 \pm 10\text{ppm}$ (2SD, $n=12$).

Results

Shallow and deep brines in Olaroz are a Na-Chloride type which is typical of mature brines in equilibrium with halite and mirabilite. Lithium concentrations in the shallow brines (average: 649 mg L^{-1}) are lower than those determined in deep brines (average: 993 mg L^{-1}). The spatial distribution of the Li concentrations reveals that concentrations higher than 700 mg L^{-1} are in the centre and northern part of the salt flat nucleus. As expected, Li concentrations in river waters feeding the salar are low ($< 5 \text{ mg L}^{-1}$), while in the shallow lakes located on the Rosario River alluvial fan, Li concentrations range from 38 to 167 mg L^{-1} . In this area, springs of thermal waters have Li concentrations that varied with time: 2 mg L^{-1} in 2016 and 40 mg L^{-1} in 2018, with no evident relation with climate or hydrologic conditions.

Strontium concentrations range from 9.7 to 86 mg L^{-1} in deep brines while in shallow brines concentrations reach up to $\sim 150 \text{ mg L}^{-1}$. Surficial waters show more variable Sr concentrations ranging from 0.5 (Archibarca River) to 57 mg L^{-1} (Rosario River). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1/\text{Sr}$ diagram (Fig. 2a) shows that $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ range for shallow and deep brines is 0.713 – 0.715 , and 0.715 – 0.717 for surficial waters and thermal waters of the northern part of the salt pan. These signatures are characteristic of waters draining felsic terrains (e.g., Négrel et al., 2000). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of the Archibarca River and the groundwater sample pumped from the river's alluvial fan is ~ 0.711 , indicating a different, less radiogenic, rock source for these waters.

The Li isotopic compositions of deep brines are the highest with $\delta^7\text{Li}$ values ranging from $+8.09$ to $+10.20$ ‰. The lowest Li isotopic signature was determined in the Rosario River ($\delta^7\text{Li} = +2.1$ ‰), which suggests contributions from thermal waters into this river. Interestingly, the $\delta^7\text{Li}$ values registered in thermal springs are slightly higher, with an average value of $+5.7$ ‰. The $\delta^7\text{Li}$ of the Archibarca River is $+7.6$ ‰, which is slightly higher than the $\delta^7\text{Li}$ values determined in shallow brines (from $+5.9$ to $+7.2$ ‰) and reveals that the Li-supplying role of this river is minor since it is isotopically more evolved than the shallow brines with which it mixes.

The Sr isotopic ratios of the Toro and Coranzulí ignimbrites are 0.71211 and 0.712084 respectively, while the corresponding ratios in the Sijes and Trinchera Fms are in the range 0.712 – 0.715 , and 0.711 – 0.716 respectively. Interestingly, the most radiogenic values were determined in tuff layers of the Sijes Fm and in the uppermost layer of the Trinchera Fm (both, tuff and volcanoclastic layers). The Li concentrations vary from 60 to 90 mg Kg^{-1} in ignimbrites to $\sim 25 \text{ mg Kg}^{-1}$ in the Trinchera Fm. In volcanic ashes the concentration of Li averages 44 mg Kg^{-1} . The $\delta^7\text{Li}$ values of most of the rocks and sediments samples are negative or near 0 and vary between -13.8 and $+0.5$ ‰.

Figure 2 b shows the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio against $\delta^7\text{Li}$ of water and rock samples of Olaroz. This figure reveals that the chemical composition of brines in Olaroz is the result of mixing between supplies that are being sourced from bedrock weathering (likely ignimbrites and volcanic ashes) and minor hydrothermal contributions. The radiogenic nature of thermal waters in the study area, also suggests that solutes in these waters are the result of weathering of deeper felsic rocks enhanced by temperature. Once these meteoric and thermal waters reach the salar, a significant increase in Li concentrations occurs due to evaporation. This process produces no Li isotopic fractionation, which explains the nearly constant values of $\delta^7\text{Li}$ found in the brines.

Higher $\delta^7\text{Li}$ determined in deep brines are likely the result of the preferential adsorption of ^6Li onto clays and Fe(oxy)hydroxides minerals due to a longer residence time in deeper aquifers and prolonged water/sediment interaction.

Conclusions

The isotopic and chemical signatures of shallow and deep brines occupying the Olaroz salar suggest that the Li accumulating in the salar results from bedrock weathering (predominantly volcanoclastic sediments and ignimbrites), enhanced by warm thermal waters circulating at depth. Within the salt pan, Li concentrations increase by two or three orders of magnitude when compared with the values determined in the main tributaries and outlets of thermal waters due to evaporation. Deeper in the salt pan, where fine grain-size sediments occur, isotopes indicate that an important component of the Li has been adsorbed onto clay minerals and Fe (hydr)oxides. Consequently, high concentrations of Li might be stored in sediments accumulated below the salt crust.

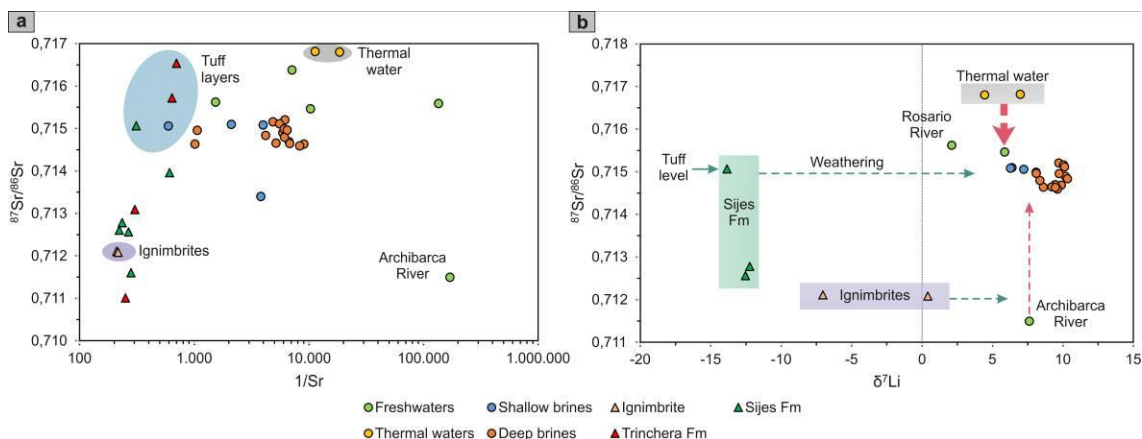


Figure 2. a) Strontium isotopic ratios plotted vs. the inverse of Sr concentration and b) Sr isotopic ratios plotted vs. Li isotopes in brines and rocks from the Salar de Olaroz

Bibliografía

- Godfrey LV, Chan LH, Alonso RN, Lowenstein TK, McDonough WF, Houston J, Li J, Bobst A, Jordan TE. 2013 The role of climate in the accumulation of lithium-rich brine in the Central Andes. *Appl Geochem* 38:92–102
- López Steinmetz, R.L., Salvi, S., García, M.G., Peralta Arnold, Y., Beziat, D., Franco, G., Constantini, O., Córdoba, F.E., Caffè P.J. 2018 Northern Puna Plateau-scale survey of Li brine-type deposits in the Andes of NW Argentina. *Journal of Geochemical Exploration*, 190, 26-38
- Lowenstein T., Risacher F. 2009 Closed basin brine evolution and the influence of Ca–Cl inflow waters. Death Valley and Bristol Dry Lake, California, Qaidam Basin, China, and Salar de Atacama, Chile. *Aquat. Geochem.* 15
- Munk LA, Hynek SA., Bradley DC, Boutt D, Labay K, Jochens H, 2016 Lithium Brines: A Global Perspective. *Reviews in Economic Geology*, 18, 14.
- Négre, Ph., Guerrot, C., Cocherie, A., Azaroual, M., Brach, M., Fouillac, C., 2000. Rare earth elements, neodymium and strontium isotopic systematics in mineral waters: evidence from the Massif Central, France. *Appl. Geochem.* 15, 1345–1367
- Penniston-Dorland, S., Liu X-M., Rudnick R.L. 2017 Lithium Isotope Geochemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 82, 165-217
- Peralta Arnold YJ, Cabssi J, Tassi F, Caffè JP, Vaselli O. 2017 Fluid geochemistry of a deep-seated geothermal resource in the Puna plateau (Jujuy Province, Argentina). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 338, 121-134
- Pogge von Strandmann PAE, Burton KW, James RH, van Calsteren P, Gislason S.R. 2010 Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. *Chem Geol* 270:227–239
- Rojas W, Alonso R. 2018 Sources of lithium analysis (Li-H-O isotopes) in Centenario-Ratones basin, Puna, Argentina. 11th South American Symposium on Isotope Geology. Bolivia.



CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA REGIONAL DE LAS AGUAS DE LOS BAJOS SUBMERIDIONALES, GRAN CHACO, ARGENTINA

REGIONAL HYDROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF BAJOS SUBMERIDIONALES, GRAN CHACO, ARGENTINA

Veizaga, Emiliano¹; Rodríguez, Leticia¹; Heredia, Javier²; Thalmeier, Belén³; Sosa, Dora⁴,
Moreno, Luis²; Díaz, Eduardo⁵

¹Centro de Estudios Hidro-Ambientales- CENEHA, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe (Argentina). ²Instituto Geológico y Minero de España, Madrid (España). ³Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), ⁴Centro Regional Litoral, Instituto Nacional del Agua. Santa Fe (Argentina). ⁵Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Entre Ríos, Paraná, Entre Ríos (Argentina).

veizaga.e82@gmail.com

Resumen

Los Bajos Submeridionales se sitúan al SE del Chaco Austral, en la planicie distal del mega-abanico aluvial del río Salado del Norte. Presentan una suave pendiente NO-SE que, interrumpen esteros, cañadas y lagunas en un paisaje modelado por la acción fluvio-eólica. El sistema es geológicamente complejo. Sus rasgos singulares condicionan la disponibilidad y el quimismo de las aguas. Se analizaron los resultados hidroquímicos de 85 muestras de aguas superficial y subterránea. Se realizó una caracterización con el objetivo de identificar: tipos químicos de aguas y posibles patrones hidroquímicos de evolución en profundidad. La salinidad de las aguas es posiblemente el resultado de: mezcla de aguas de distinto origen, evaporación directa de espejos de agua y agua freática y el ascenso de aguas profundas más salinas, entre otros. Estas primeras observaciones contribuirán a comprobar la validez del modelo de flujos jerárquicos propuesto para cuencas sedimentarias.

Palabras clave: río Salado del Norte, facies hidroquímicas, salinidad.

Introducción

La región de los Bajos Submeridionales (BBSS) situada en el NO de la provincia de Santa Fe, SE de Santiago del Estero y SO de Chaco, cubre 54.280 km² (Giraut *et al.*, 2001), forma parte de la planicie distal del mega-abanico aluvial del río Salado del Norte (Iriondo, 2010), afluente del río Paraná (Fig. 1). Este mega-abanico se extiende al este de las Sierras Subandinas, en la provincia geomorfológica del Gran Chaco Argentino. Esta provincia es una amplia llanura con fuerte identidad morfo-sedimentológica (Brunetto *et al.*, 2014) que pertenece a la provincia geológica Llanura Chacopampeana. En la zona de estudio son de interés los depósitos continentales y marinos terciarios y cuaternarios. El Terciario está representado por tres miembros de la Fm. Chaco, interdigitados con las formaciones marinas del Mioceno. En esta unidad predominan las areniscas de grano fino con intercalaciones de poco espesor de conglomerados, limolitas, arcillitas y yeso. La Fm. Paraná, de origen marino, está integrada por arenas cuarzosas finas y arcillas grises-verdosas con contenido fosilífero. En los BBSS, suprayacente a la Fm. Paraná, se encuentra la Fm. Ituzaingó un depósito fluvial característico del río Paraná compuesto por arenas cuarzosas amarillentas y rojizas, interestratificadas con limos y arcillas (Iriondo 1993). La Fm. Fortín Tres Pozos se extiende en la depresión de los BBSS (Iriondo, 2010). Presenta una granulometría limo-arcillosa, facies de loess típico, facies palustres verdes y castañas, y facies limosas con carbonatos de calcio. Esta formación es característica de una Unidad Geomorfológica de la zona distal del abanico integrada por paleocauces pleistocenos enmascarados por un manto loésico. Dentro del gran abanico se encuentra la morfoestructura de las Lomadas de Otumpa, que constituyen estribaciones suaves del relieve vinculadas con estructuras antiguas del subsuelo y definen la divisoria de aguas superficial noroccidental de los BBSS. Su levantamiento hizo que el del río Salado del Norte migrase hacia el SO (en el Plioceno escurría en sentido NO-SE), y desarrollase una extensa planicie aluvial (Fig. 1). Existen numerosos paleocauces de morfologías y edades diferentes que denotan los procesos de escurrimiento y migración del río (Peri, 2013). Debido a la escasa pendiente, los límites de la cuenca superficial son difusos y dependen de la distribución y

magnitud de las precipitaciones. En el sector central de los BBSS existen numerosas hoyas de deflación con encharcamientos permanentes o temporales y paleocauces y en el oriental son comunes los pantanos y se encuentra un sistema de lagunas interconectadas por el A° Golondrina (colector superficial del sistema). Predominan los suelos halomórficos, salino-sódicos, de tipo Natracualf (Panigatti, 2017).

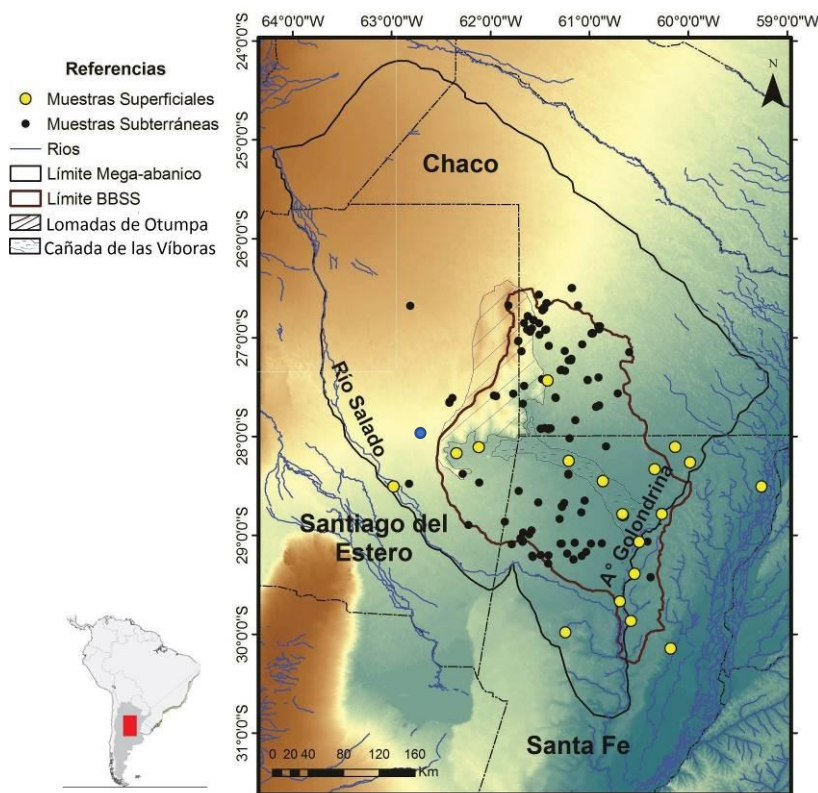


Figura 1. Límite de la cuenca de los BBSS superpuesta al límite del mega-abanico aluvial del río Salado del Norte, y ubicación de sitios con resultados hidroquímicos.

El límite del sistema subterráneo es incierto, los flujos locales verticales serían preponderantes en comparación con los flujos horizontales, por ende, la validez del sistema jerárquico de flujos regionales, intermedios y locales planteado por Tóth (1966) no es tan claro en los BBSS. Como en otros sistemas de grandes llanuras, en los BBSS los flujos de escala intermedia tienen poca relevancia. En este trabajo se caracterizan las aguas subterráneas y superficiales de la región con miras a contribuir a definir un modelo conceptual de funcionamiento hidrogeológico y a contrastar la validez del modelo de Tóth (1966).

Materiales y métodos

Durante 2016 y 2017 se realizaron tres campañas en las que se tomaron 11 muestras de agua superficial en ríos, cañadas y lagunas, y 41 de agua subterránea procedentes de pozos con profundidades entre 3 y 220 m, procurando complementar la información antecedente.

En campo se midieron: las coordenadas y profundidad del pozo y el nivel piezométrico; el pH, la temperatura, la conductividad eléctrica (CE) y la alcalinidad. Las muestras, debidamente preservadas, se trasladaron al Laboratorio de Química Analítica, Universidad Nacional del Litoral, donde se realizaron las siguientes determinaciones: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , pH, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , Fe^{3+} , residuo seco y turbiedad. Los aniones mayoritarios fueron analizados por cromatografía iónica, Na y K por fotometría, Ca por titulación con Edta, y los elementos traza mediante ICP-OES.

Los resultados se integraron con la información hidroquímica antecedente, conformando una base de datos de 142 muestras con un error de balance iónico menor al 10% (Fig. 2). Si bien las muestras de agua subterránea provienen de distintas profundidades y fechas, obtenidas en

pozos y perforaciones que alcanzan distintas formaciones, se realizó una caracterización general con el objetivo de identificar los tipos químicos de aguas existentes a escala regional; y posibles patrones hidroquímicos de evolución en profundidad. Los resultados analíticos se han estudiado con métodos gráficos tradicionales y mediante relaciones iónicas con el objetivo de identificar el origen continental o marino del agua subterránea, los posibles procesos de disolución-precipitación, intercambio iónico, entre otros, que hayan podido modificar la composición química del agua estudiada.

Resultados

Se han identificado cinco facies hidroquímicas: cloruradas/sulfatadas - sódicas ($\text{Cl}/\text{SO}_4\text{Na}$), sulfatadas/cloruradas - sódicas (SO_4/ClNa), cloruradas-sódicas (Cl/Na), cloruradas/bicarbonatadas - sódicas ($\text{Cl}/\text{HCO}_3\text{Na}$) y bicarbonatadas/cloruradas - sódicas (HCO_3/ClNa), lo cual demuestra el predominio del sodio (Na^+) y el cloruro (Cl^-) y el sulfato (SO_4^{2-}) como catión y aniones dominante, respectivamente.

La mayoría de las muestras (85) provienen de pozos de menos de 30 m de profundidad, muestreándose sólo 13 pozos entre 30 y 60 m de profundidad, y 9 pozos más profundos. Las aguas subterráneas poseen un grado de mineralización de medio a elevado y, destaca su amplio rango de conductividad eléctrica (CE), entre 458 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 65.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Fig. 2). Las menos mineralizadas corresponden a las muestras más someras, mientras que, entre 30 y 60 m, las aguas poseen una elevada mineralización sin evidenciar un patrón evolutivo claro. Por debajo, si bien los pozos profundos son escasos, las muestras analizadas presentan una tendencia a la salinización. Las altas concentraciones de SO_4 en las aguas intermedias podrían estar asociadas a la presencia de yeso, que en una perforación reciente fue detectado a 30 m de profundidad, y autores previos lo describen en la Fm. Chaco a mayores profundidades. Los suelos salino-sódicos en combinación con procesos de evaporación/infiltración imprimen altas concentraciones de Cl y Na a las aguas más someras, mientras que la disolución de halita aportaría estos iones en profundidad. El amplio rango en las aguas someras puede ser producto de aguas con renovación frecuente (las menos salinas); aguas algo más salinas ubicadas en paleocauces con renovación menos frecuente, o afectadas por sobre-explotación; aguas algo más salinas, que sufren evaporación y aportes de lavados de suelos, aguas someras muy salinas, ligadas a cuerpos de agua superficiales que reciben descarga de flujos profundos ascendentes cargados con sales y que además sufren evaporación.

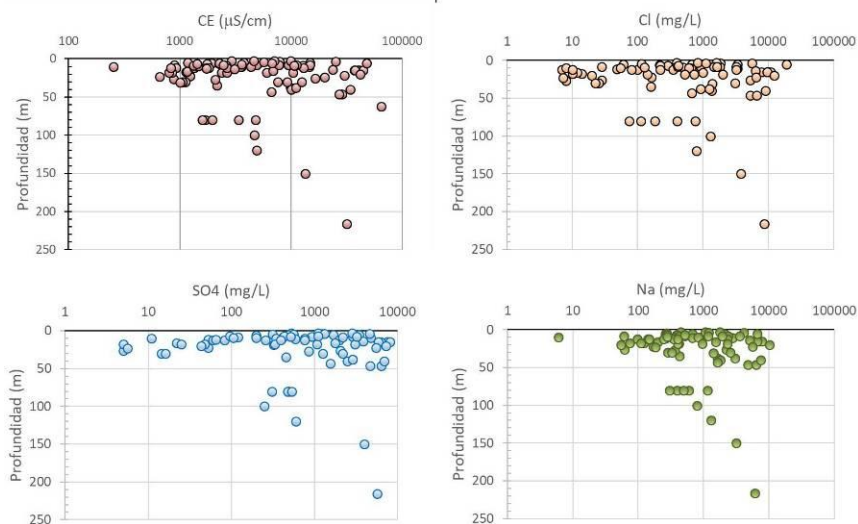


Figura 2. Variación de la CE e iones dominantes con la profundidad.

Sin distinguir el estado hidrológico de los pozos al muestrear, las aguas superficiales son menos salinas que las subterráneas (Fig. 3a), con una mineralización de baja a mediana, con excepción de las salmueras de las lagunas santiagueñas cuyas CE alcanzan 180.000 y 135.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y, que contienen aguas muy evapoconcentradas con una posible contribución de flujos regionales profundos e hidroquímicamente más evolucionados (Heredia et al., 2018). Los flujos superficiales procedentes de estas lagunas ingresan a la provincia de Santa Fe a través de la Cañada de las Víboras, aportando sales a un sistema caracterizado localmente por

una alta heterogeneidad geográfica en la composición hidroquímica. La relación Na/Cl cercana a 1 indica que las aguas profundas (> 150 m) se hayan enriquecidas en estos iones por disolución de halita. Las aguas someras (< 20 m) e intermedias (20 a 60 m) presentan una evolución similar debido al ascenso de las aguas profundas e indican un mayor enriquecimiento relativo del Na frente al Cl, debido a la presencia de SO_4Na (Fig. 3b). El Ca^{2+} está presente en mayor medida en muestras someras, intermedias y profundas, salvo en el rango de 60m a 150m donde su contenido es bajo (Fig. 3c). El origen de la presencia de este catión en profundidad es aún motivo de análisis.

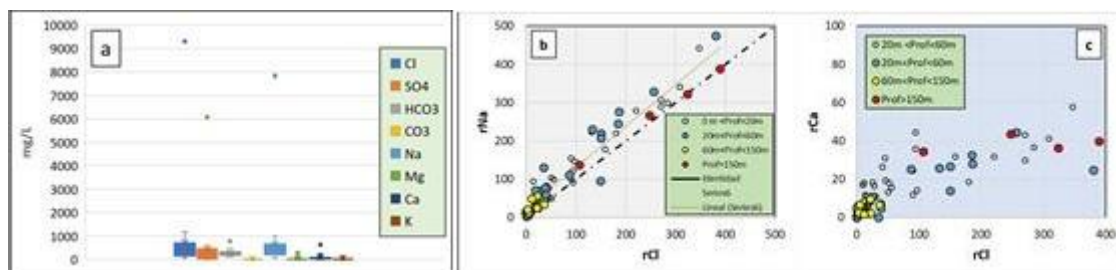


Figura 3. a. Composición de las aguas superficiales. b Relación Na-Cl. c. Relación SO_4 -Cl

Conclusiones

Se ha estudiado en forma preliminar la hidroquímica de las aguas de la región de los BBSS, teniendo en cuenta la geología de la zona. Las aguas analizadas tienen mineralizaciones de bajas a muy elevadas, que pone de manifiesto la heterogeneidad y complejidad del ambiente estudiado. En este contexto se evidencia que la salinidad de las aguas posiblemente se deba a procesos de mezcla de aguas de distinto origen, evaporación directa de espejos de agua y de agua freática, y ascenso de aguas profundas más salinas cuyos indicios se demuestran por el valor creciente con la profundidad de las variables analizadas. Estos resultados contribuirán a contrastar la validez del modelo de flujos propuesto por Töth para cuencas sedimentarias.

Bibliografía

- Brunetto, E., Kröhling, D. y Francisconi, C.** 2014. La geomorfología de una región representativa de Pampa Norte y sur de la Mesopotamia en el contexto de los procesos endógenos. Aportes para el mapeo de áreas de llanura. XIX Congreso Geológico Argentino. Córdoba, 2-6 de junio, S13.
- Giraut M., Laboranti, C., Rey, C., Fioriti, M. y Ludueña, S.** 2001. Cuenca propia de los Bajos Submeridionales, creación de una unidad hídrica independiente. SSRH-INA.
- Heredia, J., Rodríguez, L., Sosa, D., Veizaga, E., Thalmeier, B., Moreno Merino, L., Marchetti, Z., Díaz, E., Castro, S.** 2018. Indicios isotópicos de circulación regional en el Sistema Hidrogeológico de los Bajos Submeridionales. XIV Congreso Latinoamericano de Hidrogeología. Oct. 2018, Salta Arg.
- Iriondo, M.H.** 2010. Geología del Cuaternario de Argentina. Museo Provincial de Ciencias Naturales Florentino Ameghino.
- Panigatti J.L.** 2017. Conocimiento y manejo de suelos halohidromórficos. Caso de los Bajos Submeridionales de Santa Fe. En: Ambientes salinos y alcalinos de la Argentina. (Eds.: Taleisnik y Lavado). Orientación Gráfica Editora. 570 pp.
- Peri, V.G.** 2013. Caracterización morfotectónica de las Lomadas de Otumpa (Gran Chaco, Santiago del Estero y Chaco): influencias en el control del drenaje. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires, 321.
- Sosa, D.** 2012. El agua, excesos y déficits, en la producción agrícola de secano y pecuaria dentro de la cuenca inferior del río Salado. Tesis Doctoral. Univ. de la Coruña. España.
- Töth, J.** 1966. Mapping and interpretation of field phenomena for groundwater reconnaissance in a prairie environment, Alberta, Canada. Bull. Intern. Assoc. Sci. Hydrol. V.9, 20-68.

GEOQUÍMICA DE LAS AGUAS SUPERFICIALES Y EFECTOS DE LA METEORIZACIÓN EN LA CUENCA ALTA-MEDIA DEL RÍO CTALAMOCHITA

GEOCHEMISTRY OF SURFACE WATERS AND WEATHERING EFFECTS IN THE HIGH-MEDIUM BASIN OF THE CTALAMOCHITA RIVER

Destéfani, Georgina²; Martínez Jorge O.^{1,2}; Gaiero, Diego M.^{1,2}; Ribeiro, Guillermo².

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET Universidad Nacional de Córdoba, Avenida Vélez Sarsfield 1611, X5016DGA Córdoba, Argentina. ²Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Avenida Vélez Sarsfield 1611, X5016DGA Córdoba, Argentina.

jomartinez@unc.edu.ar

Resumen

La cuenca alta-media del río Ctalamochita se ubica al suroeste de la provincia de Córdoba. Está comprendida por cuatro subcuencas: R^o Santa Rosa, R^o Grande, R^o Quillín y R^o De Los Sauces. El objetivo de este trabajo es caracterizar la señal química de las aguas superficiales, asociándola a forzantes climáticos, litológicos y antrópicos. La composición de las aguas es bicarbonatada cálcica a bicarbonatada mixta. Las subcuencas de los ríos Santa Rosa y De Los Sauces se distinguen de las correspondientes a los ríos Grande y Quillín por presentar valores superiores de los parámetros físico-químicos. La hidrólisis de andesina y oligoclasa, y la disolución de bancos carbonáticos calcomagnesianos serían los principales procesos liberadores de solutos. Los índices de saturación muestran que las aguas de las subcuencas de los ríos Santa Rosa y De Los Sauces están sobre saturadas en calcita, dolomita y talco.

Palabras claves: hidrogeoquímica, meteorización, índice de saturación.

Introducción

El estudio de la meteorización química del sustrato rocoso que drenan las aguas permite caracterizar la dinámica hidrogeoquímica de las mismas. El término meteorización se usa en las Ciencias de la Tierra para denotar la degradación y alteración in situ de rocas y minerales (Campodonico *et al.*, 2014). Esto tiene lugar cuando actúan sobre el sustrato rocoso distintos procesos físicos, químicos y biológicos impulsados por factores externos, transformando a las rocas expuestas, y otorgando como resultado el movimiento de materiales como productos sólidos y soluciones cargadas de solutos.

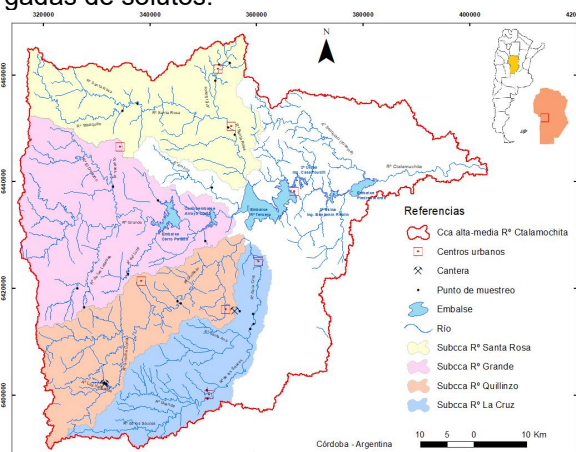


Figura 1. Mapa de ubicación del área de trabajo.

En la meteorización química, ocurre la descomposición de la roca con los consecuentes cambios químicos en las fases minerales preexistentes (Gifford, 2005; Butz, 2004; Rose, 1979). Los principales productos son iones en solución, especies químicas que precipitan, nuevos minerales formados por disolución incongruente de minerales primarios y minerales resistentes a la meteorización.

En este trabajo se intenta caracterizar la hidrogeoquímica de las aguas de la cuenca alta-media del río Ctalamochita, como así también determinar el comportamiento que adquieren en las cuatro subcuencas más relevantes, de norte a sur: R° Santa Rosa (**A**), R° Grande (**B**), R° Quillínz (C) y R° De Los Sauces (también llamado río de La Cruz) (**D**) (Fig. 1). De esta manera, se busca determinar las principales fuentes de solutos, tomando como consideración que la litología es la principal responsable de los iones en solución.

Materiales y Métodos

Las muestras de agua, y los resultados analíticos con los que se cuenta para este trabajo, fue parte del desarrollo del Plan Provincial de Muestreo (PPM), de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC), durante el año 2001. Se llevaron a cabo dos campañas de muestreo. La primera, denominada C-I, los días 25 de mayo hasta el 3 de junio de 2001; la segunda campaña, denominada C-II, entre los días 24 de julio al 5 de agosto de 2001.

Se trabajó con un total de 33 muestras de agua superficial, entre las dos campañas. En cada sitio de muestreo se recolectaron 5 litros de agua. Una fracción filtrada empleando membrana de tamaño de poro de 0,45 μm , sin agregado de acondicionantes, se destinó a la determinación de aniones mayoritarios por cromatografía líquida de iones. Otra fracción filtrada y acidulada se destinó al análisis de cationes mayoritarios, elementos trazas y tierras raras, por la técnica de ICP-MS y OES. Se realizaron mediciones *in situ* de rutina, tales como pH, conductividad eléctrica (CE), sólidos totales disueltos (STD), alcalinidad.

Se utilizó el programa InfoStat para el tratamiento estadístico de los datos, y los programas AQUACHEM y PHREEQC para el modelado geoquímico.

Resultados

Las aguas superficiales de la cuenca presentan un valor medio de pH de 7,60, una alcalinidad media de 2320,61 $\mu\text{eq/L}$, 253,02 $\mu\text{S/cm}$ de CE y 164,46 mg/L de STD. La composición es bicarbonatada cálcica a bicarbonatada mixta. Si bien las aguas de la C-II presentan una leve tendencia a ser más cálcicas desde el punto de vista catiónico, y las aguas de la C-I evidencian una señal clorurada de las precipitaciones atmosféricas. La diferencia composicional entre ambas campañas no es estadísticamente significativa, por lo cual la componente climática no estaría controlando las diferencias descriptas. A nivel de subcuenca, si bien todas las aguas se clasifican como bicarbonatadas, la subcuenca C presenta términos levemente más clorurados y las subcuencas A y D, términos más sulfatados. En cuanto a la composición catiónica, la subcuenca B presenta aguas mixtas con tendencia a términos magnésicos, las subcuencas A y C se clasifican como mixtas con algunos términos levemente sódico-potásicos, mientras que las aguas de la subcuenca D son cálcicas a mixtas (Fig. 2-a).

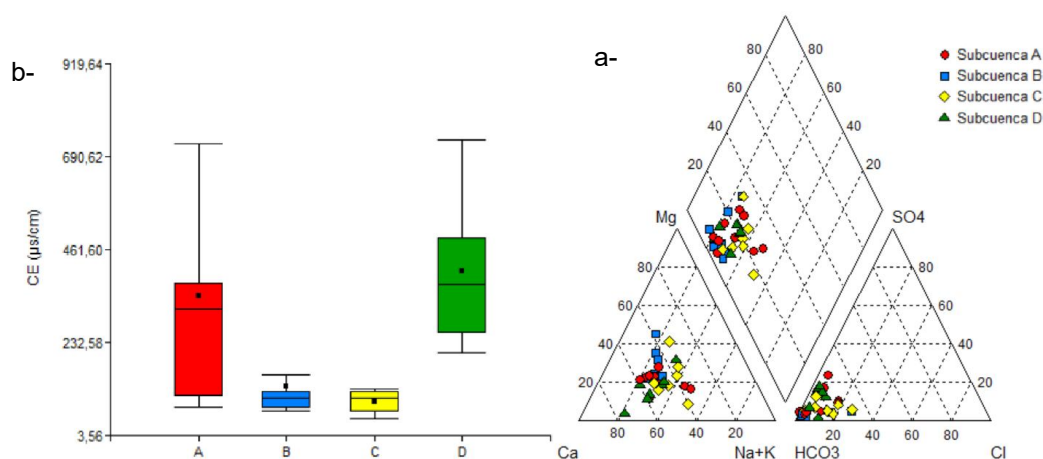


Figura 2. a- Diagrama de Piper, con muestras diferenciadas por subcuencas. b- Diagrama de caja mostrando la distribución de conductividad eléctrica por subcuencas en $\mu\text{S/cm}$.

El análisis de la CE (Fig. 2-b) permite diferenciar que las aguas de las subcuencas A y D presentan mayor concentración de solutos (CE media: 347,59 y 409,00 $\mu\text{S/cm}$

respectivamente), que las subcuencas B y C (CE media: 125,56 y 87,54 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente). Las aguas de las subcuencas B y C, con menor conductividad drenan sobre rocas metamórficas, y granitos; mientras las subcuencas A y D están conformadas, además, por afloramientos carbonáticos, máficos y ultramáficos. Otro factor a considerar es la actividad minera presente en la subcuenca D, con explotación de canteras de calizas. La presencia de centros urbanos parece jugar un rol importante en la señal química de la subcuenca A.

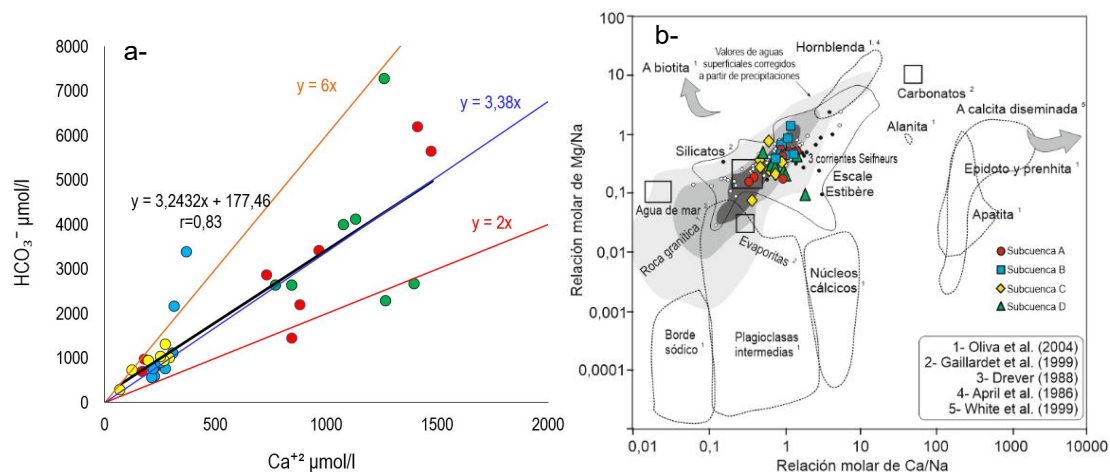


Figura 3. a- Relación $\text{HCO}_3^-:\text{Ca}^{+2}$. Línea naranja: disolución oligoclasa; línea azul: andesina; línea roja: calcita. b- Diagrama de relaciones molares de $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^+$ frente a relaciones molares de $\text{Mg}^{+2}/\text{Na}^+$, tomado de Oliva *et al.*, (2004).

Entre los procesos de meteorización que aportan solutos a las aguas, la hidrólisis de las plagioclasas genera alcalinidad, y es una fuente de Na^+ y Ca^{+2} en solución, siendo la oligoclase y la andesina las especies dominantes en los gneis y granitos de la cuenca. En la Figura 3-a, la relación $\text{HCO}_3^-:\text{Ca}^{+2}$ en las muestras de agua de la cuenca se aproxima, mayoritariamente, a la recta teórica de disolución de la andesina ($y=3.38x$), aunque con una componente de aporte de las oligoclasas. También se observa que la disolución de calcita contribuyendo al aporte de un exceso de Ca^{+2} . La representación de la relación entre $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^+$ y $\text{Mg}^{+2}/\text{Na}^+$ de cada muestra usando el diagrama propuesto por Oliva *et al.* (2004) (Fig. 3-b) permite reforzar la idea anterior. Las muestras se ubican entre los miembros finales silicatados y carbonatados. La relación molar $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^+$ presente en las aguas de la cuenca alta-media es ≈ 1 , superando el valor de 0,35 propuesto por Gaillardet *et al.* (1999), para aguas que drenan por rocas silicatadas. La hidrólisis de las plagioclasas no termina de explicar la señal química de las aguas, haciéndose evidente el efecto que tendría la presencia de carbonato en las rocas de la cuenca, tanto en forma de calcita diseminada en el granito como de bancos carbonáticos intercalados en las metamorfitas. Minerales ferromagnesianos presentes en la cuenca, como la hornblenda, clinopiroxenos y ortopiroxenos podrían explicar las altas relaciones de $\text{Mg}^{+2}/\text{Na}^+$ para algunos miembros.

Los productos disueltos de la meteorización pueden mantener su capacidad reactiva o depositar minerales. Para evaluar el grado de saturación de las distintas especies minerales en la solución, se recurrió al cálculo del índice de saturación (IS). Todas las aguas están subsaturadas en yeso y fluorita, a pesar de tener algunos puntos de muestreo con elevada concentración de fluoruro próximos a las explotaciones de fluorita. La Figura 4 representa los IS de las muestras organizadas por subcuencas y en orden descendiente hacia la desembocadura, para la calcita, dolomita, cuarzo y talco, donde nuevamente se puede registrar la diferencia de comportamiento de las subcuencas A y D con respecto a B y C. Las aguas en general se encuentran sobresaturadas con respecto al cuarzo, salvo los puntos próximos a la desembocadura de las subcuencas A y D.

Las aguas de las subcuencas A y D presentan valores más altos de IS con respecto al talco, con algunas muestras sobresaturadas. Las aguas de estas dos subcuencas drenan cuerpos de rocas metagábricas ricas en hornblenda y con presencia de espinelo y broncita, que por meteorización podrían dar origen al talco. Estas subcuencas también muestran una evolución creciente de los índices de saturación de calcita y dolomita hacia la desembocadura. Los bancos de mármoles dolomíticos a calcodolomíticos, característicos en estas dos subcuencas,

podrían explicar estos IS. Las subcuencas B y C no alcanzan la saturación en talco, calcita y dolomita en ninguno de sus puntos de muestreo, pero si lo hacen las especies asociadas a los niveles de ácido silícico, como el cuarzo.

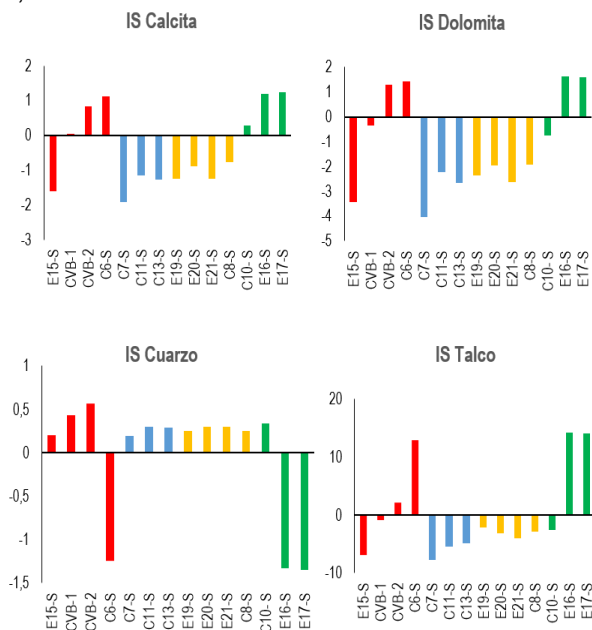


Figura 4. Diagramas de índices de saturación mineral.

Conclusiones

Las aguas superficiales de la cuenca presentan un valor medio de pH de 7,60, una alcalinidad media de 2320,61 $\mu\text{eq/L}$, 253,02 $\mu\text{S/cm}$ de CE y 164,46 mg/L de STD. La composición es bicarbonatada cálcica a bicarbonatada mixta. No se registra diferencia significativa entre los registros de las dos campañas, pero si en la carga disuelta de las distintas subcuencas.

Las fuentes de soluto responsables de la química de las aguas provienen del aporte de dos componentes principales, una silicatada y otra carbonática. La hidrólisis de andesina y oligoclasa no termina de explicar la química de las aguas, por lo que, a pesar de su menor expresión superficial, la disolución de carbonatos cálcicos magnésicos sería una fuente significativa de Ca^{+2} , Na^{+} y Mg^{+2} en las aguas. En el caso del Mg^{+2} , el aporte de la meteorización de minerales máficos no sería despreciable.

Los índices de saturación también reflejan un comportamiento distintivo de acuerdo a las diferentes subcuencas. Las subcuencas A y D se comportan de manera similar mostrando saturación en calcita, dolomita y talco, mientras que las subcuencas B y C se encuentran subsaturadas con respecto a estos minerales, pero si presentan cierto grado de saturación para el cuarzo.

Bibliografía

- Campodonico, V.A., Martínez, J.O., Verdecchia, S.O., Pasquini, A.I., Depetris, P. J.** 2014. Weathering assessment in the Achala Batholith of the Sierra de Comechingones, Córdoba, Central Argentina. I: Granite-regolith fractionation. *Catena* 123, 121-134.
- Butz, S.** 2004. *Science of Earth Systems*. Estados Unidos; Delmar Learning, 661p.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J.** 1999. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* 159, 3-30.
- Gifford, C.** 2005. *Looking at landscapes: Weathering and Erosion*. Londres, Inglaterra: Evans Brothers Limited, 47p.
- Oliva, P., Dupré B., Martin F. y Viers J.** 2004. The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): Chemical and mineralogical evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 10, pp. 2223-2244.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. Webb, J.S.** 1979. *Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Press, London, 657p.



REMOCIÓN DE NITRÓGENO DE EFLUENTES DE FEEDLOT MEDIANTE UN FILTRO PERCOLADOR COMO TRATAMIENTO SECUNDARIO

NITROGEN REMOVAL FROM FEEDLOT WASTEWATER WITH A TRICKING FILTER AS SECONDARY TREATMENT

Fleite¹ S.N.; Gonzalez¹, J.; De los Santos¹ C.; Ciaparelli¹ I.; Iorio¹, A., García¹ A. R.

¹Cátedra de Química Inorgánica y Analítica, FAUBA, Universidad de Buenos Aires

fleite@agro.uba.ar

Resumen

Los establecimientos de engorde bovino a corral (EEC) generan residuos sólidos y efluentes líquidos que presentan un gran potencial contaminante. No existen parámetros sitio-específicos para el tratamiento de dichos efluentes, implicando un severo riesgo para el ambiente, en especial para los recursos hídricos. El objetivo general del presente trabajo fue analizar la viabilidad de uso de un filtro percolador (FP), como proceso unitario secundario en el tratamiento de efluentes provenientes de EEC, empleando como relleno arcilla expandida. Para ello se recolectó efluente de un EEC ubicado en Marcos Paz, Provincia de Buenos Aires y se lo sometió a un tratamiento primario. Asimismo, se diseñó y construyó un filtro percolador (FP) tipo a escala de laboratorio al que se le hizo circular por 7 días consecutivos el efluente tratado previamente. Diariamente se monitorearon los cambios en las propiedades físicas, para lo cual se tomaron muestras donde se midió: NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , NKT, y N-Org. Se concluyó que el tratamiento empleado fue efectivo en la remoción de la carga orgánica y nitrogenada del efluente, a través de los procesos de nitrificación y denitrificación; adecuándose a los parámetros de vuelco establecidos por la Autoridad competente (ADA).

Palabras clave: Efluente, Feedlot, Tratamiento, Filtro percolador.

Introducción

Un feedlot o establecimiento de engorde bovino a corral (EEC) es un área confinada con comodidades adecuadas para la alimentación completa de ganado con propósitos productivos (Pordomingo, 2003). Este sistema de producción tiene como objetivo lograr la mayor cantidad de kilos de carne en el menor tiempo y superficie posible, siendo el producto principal la carne. Sin embargo, este tipo de producción genera residuos sólidos y efluentes líquidos, ambos con una gran potencialidad contaminante (García et al., 2015).

Los efluentes poseen una alta concentración de nutrientes (especialmente nitrógeno, fósforo y potasio), elementos traza (como cobre y zinc), materia orgánica (MO) y patógenos. El nitrógeno se encuentra mayoritariamente en su forma reducida (amonio, NH_4^+) y el fósforo como fosfato soluble (García et al., 2013). Al llegar a las aguas superficiales los nutrientes y la materia orgánica (MO) contenidos en estos efluentes pueden causar la eutroficación de dichos sistemas disminuyendo su calidad (García et al., 2015). Estas características ponen el foco en la necesidad de un sistema de tratamiento de efluentes adecuado.

El tratamiento de cualquier efluente se lleva a cabo en el contexto de una serie de procesos y operaciones unitarias cuyo propósito es disminuir la carga contaminante hasta un objetivo dado. Uno de los sistemas más robustos son los reactores de película fija denominados filtros percoladores (FP). Éstos consisten en un reactor usualmente circular relleno con un material de elevada superficie específica, sobre el que se aplica el agua o efluente a tratar en forma de gotas y sobre el que se desarrollan biofilms bacterianos (Von Sperling, 2017; Tchobanoglous, 2003). Su estructura está conformada por tres componentes principales: un sistema de distribución que aplica el agua al relleno, el relleno mismo que provee la superficie para el crecimiento de microorganismos, y el sistema de soporte estructural que a su vez también provee los medios para el drenaje de agua y la circulación del aire (Wang et al., 2005).

Bajo este marco de importancia, se tendrá por objetivo analizar la viabilidad de uso de un filtro percolador (FP) como un proceso unitario secundario en el sistema de tratamiento de efluentes de EEC, empleando como relleno arcilla expandida.

Materiales y métodos

El efluente se recolectó de un EEC comercial localizado en el partido de Marcos Paz, provincia de Buenos Aires, perteneciente a la región Pampa Ondulada. La necesidad del pretratamiento está dada por la elevada carga orgánica del efluente crudo acumulado en las lagunas, que supera ampliamente los requerimientos operativos para que se produzca la nitrificación (Tchobanglous, 2003). Por consiguiente, se hace necesario bajar la carga orgánica del efluente antes de aplicar el sistema propuesto. Para ello se realizó un tratamiento primario previo que consistió en la sedimentación asistida con coagulante, proceso que ha sido optimizado en trabajos previos (Fleite et al., 2018). Se empleó FeCl_3 como coagulante, alcanzando una remoción de MO del 80%. Con el efluente resultante, denominado *efluente pretratado* (EPT) de aquí en más, se desarrollaron todos los ensayos.

Se diseñó y fabricó un FP a escala de laboratorio (1:100), en un arreglo de recirculación continua tipo *semi-batch*. El diseño se basó en lineamientos establecidos en bibliografía (Wang et al., 2005; Tchobanglous, 2003).

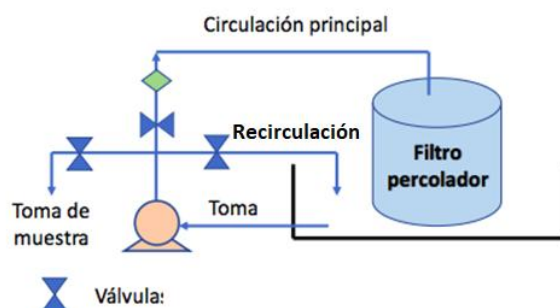


Figura 1. Diagrama del diseño del filtro percolador.

Se utilizó arcilla expandida o piedra leca (PL) como relleno compuesto por arcillas expandidas de 1,5 cm de diámetro promedio y una superficie específica de $55 \text{ m}^2/\text{m}^3$. El proceso se desarrolló en un período de 5 días de recirculación del efluente en continuo. Se estableció un sistema digital de control para mantener la temperatura constante alrededor de 20°C y de monitoreo del caudal de circulación, empleando un sensor digital de temperatura y un caudalímetro de turbina conectados a un circuito de registro. Diariamente, se extrajeron muestras del efluente a partir de la toma (figura 3) para evaluar los parámetros químicos de interés. Las mismas fueron almacenadas en recipientes plásticos y guardados a 4°C hasta la realización de los análisis. En las muestras del efluente pretratado (EPT) y en las recolectadas durante el lapso de 5 días de filtrado (ET), se midieron las siguientes variables: nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amonio (NH_4^+), y nitrógeno Kjeldahl Total (NKT) (APHA, 1998). Asimismo, se obtuvo el N orgánico (N-Org) como la diferencia entre el NKT y el NH_4^+ ; y el nitrógeno total (NT) como la suma de todas las especies nitrogenadas. Además, se midió el oxígeno disuelto diariamente empleado una sonda potenciométrica. El contenido inicial de nitrógeno en el relleno también fue determinado, mediante una extracción con ácido sulfúrico al 50%, y su posterior determinación como nitrógeno Kjeldahl.

Resultados

En primer lugar, se analizó la variación de nitrógeno total (NT). Como se puede observar en la figura 2, el mismo disminuyó paulatinamente hasta el cuarto día, siendo todas las variaciones diarias estadísticamente significativas. Este comportamiento indica que el sistema tuvo una pérdida neta de nitrógeno dada, como se postuló anteriormente, por la denitrificación. Al comparar los valores obtenidos de NKT para el relleno en su condición inicial y final del tratamiento, mostró una variación no significativa (menor al 5%), confirmando la pérdida de NT del sistema. De esta forma, se alcanzó una remoción total final de NT de 65,8%.

El NO_3^- presentó durante los primeros dos días un incremento y luego disminuyó significativamente. El aumento inicial se puede deber a que la tasa de nitrificación superó la de denitrificación durante los primeros días. Luego, entre los días dos y tres la tasa de nitrificación igualó a la de denitrificación, reflejándose en el plateau alcanzado por el NO_3^- (no hubo diferencias estadísticamente significativas entre estos días), y a partir del día tres disminuyó la denitrificación debido al aumento de OD. Esto último podría deberse a la disminución de la cantidad de materia orgánica biodegradable, y por consiguiente a la disminución de la demanda biológica de oxígeno (DBO) (Chapra, 2008). A pesar de verse favorecido el proceso de nitrificación en los últimos días del ensayo, el NO_3^- no se acumuló debido a que la asimilación pasó a ser el proceso dominante, favorecido por el aumento de la biomasa microbiana, evidenciado por un aumento del N-Org a partir del 3er. día de ensayo (Figura 2).

Con respecto a la denitrificación observada, debe tenerse en cuenta que hay un impedimento difusional en la fase sólida a la transferencia de oxígeno, lo cual crea microsítios de poca o nula oxigenación, en este caso, dentro de la piedra leca. Este fenómeno permite la coexistencia de nitrificación y denitrificación con niveles bajos a intermedios de oxígeno disuelto, coincidiendo con lo hallado por Uemoto et al. (2014).

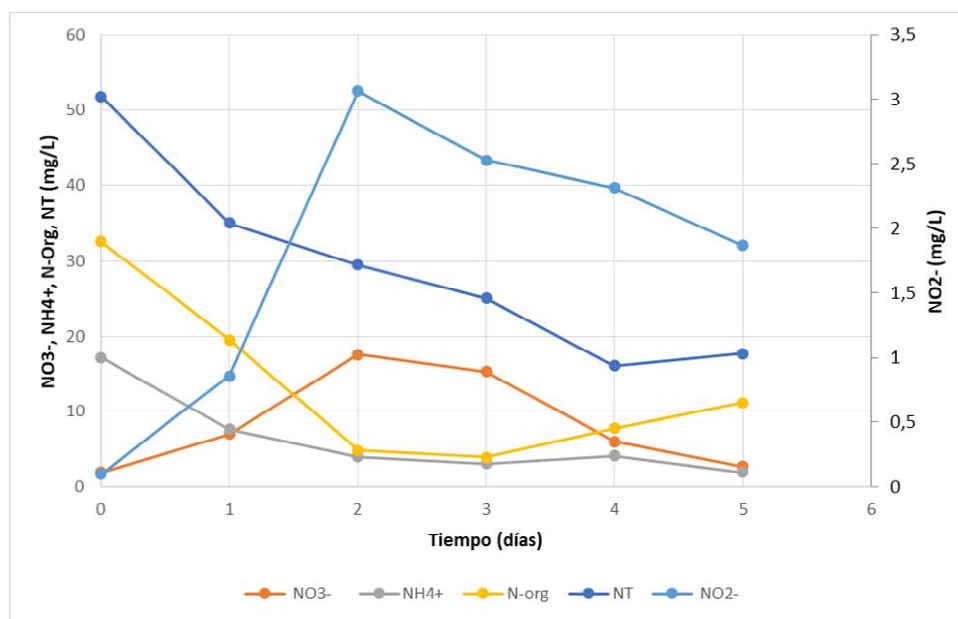


Figura 2. Variación de la concentración de las distintas especies nitrogenadas a través del tiempo. Nótese que el nitrito se halla graficado en el eje derecho para que su variación sea apreciable frente a los demás componentes.

El N-Org presentó un comportamiento opuesto al NO_3^- . Entre el primer y el segundo día disminuyó marcadamente, luego se mantuvo constante los días dos y tres, entre los cuales no hubo diferencias estadísticamente significativas, y a partir de ese momento aumentó levemente los últimos días (figura 2). La disminución inicial se puede deber a la mineralización N-Org presente en el efluente, y su posterior nitrificación. Como se mencionase previamente, se constató este hecho al comparar los valores obtenidos de NKT para el relleno en su condición inicial y final del tratamiento (variación menor al 5%). A partir del tercer día, las comunidades microbianas ya estaban desarrolladas en el filtro (manifestándose por la alta demanda de oxígeno) por lo que comienza a prevalecer la asimilación tanto de NH_4^+ como de NO_2^- y NO_3^- . Esta es la razón por la cual aumenta el N-Org, pero disminuye el NT. Se halló una relación estadísticamente significativa / negativa (p -valor $<0,02$, Pearson $-0,97$) entre N-Org y NO_2^- , y significativa / positiva entre N-Org y NT (p -valor $<0,04$, Pearson $0,84$).

El NH_4^+ por su parte presentó una disminución continua durante todo el tratamiento, llegando a una remoción efectiva del 88,5%. Si bien durante los primeros días hubo mineralización del N-Org, este proceso fue siempre menor que la nitrificación. Hacia el final del tratamiento, hubo una alta tasa de asimilación, que se puede observar en la disminución de NH_4^+ y en el aumento simultáneo de N-Org. Los datos revelaron una correlación estadísticamente significativa entre



el NH_4^+ y las variables: N-Org (p-valor $<0,008$, Pearson 0,93); NT (p-valor $<0,08$, Pearson 0,93) y NO_2^- (p-valor $<0,04$, Pearson $-0,87$).

Por último, el NO_2^- aumentó marcadamente hasta el segundo día, y luego disminuyó. Las variaciones fueron estadísticamente significativas todos los días excepto entre el 3 y 4. Se puede entender que en principio se acumuló debido a un proceso de nitrificación incompleta, y luego disminuyó pudiendo ser asimilado como N-Org. Al comparar los resultados con aquellos obtenidos por Vayenas (1997) y Uemoto et al. (2014), se puede destacar la rapidez con la que se produjo la reacción. El autor encontró un aumento significativo en la concentración de NO_2^- recién 14 días luego de la puesta en funcionamiento del filtro (utilizando un relleno de gravas). Ello evidenciaría un mejor rendimiento por parte de la PL con respecto a rellenos pétreos convencionales.

Conclusión

A partir del análisis de los resultados se puede concluir que las hipótesis planteadas sobre la efectividad de los FP para tratar efluentes orgánicos biodegradables y sobre su capacidad de desarrollar la nitrificación y denitrificación de manera conjunta son válidas para el relleno PL. Sobre todo, teniendo en cuenta que el nitrógeno total, amoniacal y nitrato alcanzaron niveles aceptables de vuelco. A partir de este estudio futuras investigaciones podrían ahondar en el estudio del uso de filtros percoladores para el tratamiento de efluentes de EEC. Asimismo, sería interesante profundizar sobre el uso de rellenos plásticos, para encontrar las condiciones óptimas para su uso con este efluente en particular.

Bibliografía

- APHA (American Public Health Association).** 1998. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ed. Diaz De Santos S.A., Madrid, España.
- Chapra, S. C.** 2008. *Surface water-quality modeling*. Waveland press.
- Fleite S.N., García A.R., De los Santos C.N., de Iorio A.F., Cassanello M.** 2018. Cattle feedlot wastewater treatment by an optimized coagulation-flocculation strategy. Libro de Resúmenes del VII Congreso de la SETAC, San Luis, Argentina. ISBN 978-987-778-472-5.
- Fleite, S. N.** 2014. Capacidad asimilativa de ríos y arroyos de la pampa húmeda frente al vertido de efluentes de sistemas de engorde a corral (feedlots): Proceso TMDL. Biblioteca de la Facultad de Agronomía. UBA. Argentina.
- García, A. R., et al.** 2015. Observaciones, desafíos y oportunidades en el manejo de efluentes de feedlot en la provincia de Buenos Aires, Argentina. *Ecol. Austral*, 25:000-000.
- García, A. R., Fleite, S. N., Vázquez Pugliese, D., & De Iorio, A. F.** 2013. Feedlots and Pollution - A Growing Threat to Water Resources of Agro-Production Zone in Argentina.
- INTA.** 2009. Carta de suelos de la provincia de Buenos Aires, Serie San Vicente VII.
- Maisonnave, R. C.** 2002. Consecuencias ambientales de la producción de carne bovina en sistemas intensivos confinados. Tesis de maestría UBA. Biblioteca Leloir, FCEN, UBA.
- Pordomingo, A. J.** 2003. Gestión ambiental en el feedlot. Guía de buenas prácticas. INTA Anguil, 90.
- Tchobanoglous, et al. Metcalf & Eddy.** 2003. Wastewater engineering: treatment and reuse, 4.
- Uemoto, et al.** 2014. Biological filter capable of simultaneous nitrification and denitrification for Aquatic Habitat in International Space Station. *Life sciences in space research*, 1, 89-95.
- US Environmental Protection Agency (USEPA).** 2003. National pollutant discharge elimination system permit regulation and effluent limitations guidelines and standards for concentrated animal feeding operations: Final rule. Federal Register, 68(29), 7175-274.
- Vayenas, D. V., Pavlou, S., & Lyberatos, G.** 1997. Development of a dynamic model describing nitrification and denitrification in trickling filters. *Water Research*, 31(5), 1135-1147.
- Von Sperling, M.** 2017. Activated sludge and aerobic biofilm reactors. IWA publishing.
- Wang, L. K., Pereira, N. C., & Hung, Y. T.** 2005. Handbook of environmental engineering. Humana Press.



EFFECTO DE LA HORTICULTURA AGROECOLÓGICA SOBRE PROPIEDADES QUÍMICAS DE SUELOS URBANOS DEL GRAN LA PLATA

EFFECT OF AGROECOLOGICAL HORTICULTURE ON CHEMICAL PROPERTIES OF URBAN SOILS OF GRAN LA PLATA

Paladino I.R.^{1,2}; Sokolowski A.C.¹; Wolski, J.E.¹; Bregante J.³; Visentini, J.V.³; Rodríguez H.¹; Rodríguez, E.P.; Gagey M.C.¹; De Grazia J.¹; Debelis S.¹; Barrios M.B.¹

¹Universidad Nacional de Lomas de Zamora, FCA. ²Instituto de Suelos, CNIA. INTA

³Universidad Nacional de Lanús

paladino.ileana@inta.gob.ar

Resumen

La agricultura urbana es la producción de alimentos dentro de ciudades. Los huertos populares es la modalidad más común. Este tipo de producción se desarrolla sobre suelos cuyas características normalmente no son favorables para el crecimiento de las plantas pues suelen estar contaminados, compactados y sellados. Además, se produce sin caracterizar los suelos o el agua de riego, lo cual genera riesgos de enfermedades y contaminación. En muchos casos se trabaja bajo sistemas agroecológicos pues permiten realizar una producción sustentable y mejorar las propiedades productivas del suelo. En este sentido, el objetivo de este trabajo fue analizar el impacto de la producción hortícola agroecológica sobre algunas propiedades químicas de suelos urbanos. Sobre suelo se midió pH; Conductividad Eléctrica; N total; Carbono Orgánico y P extractable, y sobre agua pH, CE y nitritos/nitratos. La producción agroecológica mejoró la calidad productiva de los suelos, aumentando el contenido de CO y reduciendo la CE.

Palabras clave: agricultura urbana, calidad de suelos, agroecología.

Introducción

La agricultura urbana es la producción de alimentos dentro de los confines de las ciudades (patios, terrazas, huertos comunitarios, huertas frutales o espacios públicos no aprovechados) a pequeña escala y dispersa (FAO, 1996). Esta actividad puede contribuir con la seguridad alimentaria aumentando la cantidad de alimentos disponibles, su frescura, variedad y valor nutritivo (Chavarría, 2005). Asimismo, permite generar empleos e ingresos (Hernández, 2006) y favorecer el saneamiento ambiental a través del reciclaje de elementos de desecho (Figueroa e Izquierdo, 2002). Los huertos comunitarios populares es la modalidad más común con un alto número de participantes. En general, el área es pequeña y está sujeta a cada espacio útil potencialmente cultivable que existe entre edificaciones y calles, o en viviendas situadas en solares con área disponible, alcanzando un nivel importante en el abastecimiento familiar y local (Hernández, 2006). Este tipo de producción hortícola genera alimentos sobre suelos urbanos, cuyas características naturales se encuentran modificadas. Los suelos urbanos generalmente están compuestos por material geológico que ha sido perturbado drásticamente por las actividades antropogénicas y su papel se encuentra comprometido en la producción de alimentos, la estética de las áreas residenciales y la dinámica de los contaminantes. Las propiedades de los suelos urbanos normalmente no son favorables para el crecimiento de las plantas pues pueden estar contaminados por metales pesados y están compactados y sellados (Lal y Stewart, 2017). Estos suelos pueden haber sido alterados a través de la adición de material orgánico, basura domiciliar, escombros, etc. o pueden estar formados por capas totalmente artificiales (Workin Group WRB IUSS, 2015; Pereyra *et al.*, 2017).

La actividad hortícola urbana se desarrolla por lo general, sin realizar una caracterización de los suelos ni del agua de riego, esto genera riesgos de enfermedades asociadas con la reutilización de desechos urbanos y aguas de mala calidad, otras de transmisión vectorial y, por último, las asociadas a la contaminación de suelo y agua con metales pesados (Giuffré *et al.*, 2013). Por tales motivos, es prioritario considerar la realización de estudios de suelos al planificar el establecimiento de las huertas y pensar prácticas de manejo tendientes a mejorar la calidad productiva de estos suelos. En relación a lo antedicho, la agroecología aprovecha los procesos naturales de las interacciones que se producen en una huerta con el fin de reducir los insumos externos (muchos de ellos potenciales contaminantes) y mejorar la eficiencia biológica de los sistemas de cultivo (Sarandón y Flores, 2014). El enfoque de

producción agroecológica propone estrategias de manejo de suelos que pueden contribuir a mejorar sus propiedades productivas. En este sentido, el objetivo de este trabajo fue analizar el impacto de la producción hortícola agroecológica sobre algunas propiedades químicas de suelos urbanos.

Materiales y Métodos

Se trabajó en tres sitios de muestreo en el Gran La Plata (Figura 1) sobre suelos urbanos bajo dos condiciones: suelos Nunca Trabajados (NT) y suelos Trabajados (T), con tres años de horticultura. El suelo del Sitio 1 ubicado en el Barrio Altos de San Lorenzo, está emplazado sobre un antiguo basural que ha recibido el aporte del arroyo que lo rodea, por otro lado los suelos de los Sitios 2 y 3, en el Barrio el Carmen, están constituidos a partir de material removido del fondo del arroyo Maldonado. El agua de riego es de red pero está conducida a través de tuberías precarias que circulan sobre las calles. En los tres sitios se realiza horticultura bajo un sistema agroecológico donde se trabaja con rotación y asociación de cultivos, no se emplean agroquímicos, se utiliza compost realizado por la comunidad misma a partir de desechos orgánicos de sus casas y se emplean gran cantidad aromáticas.

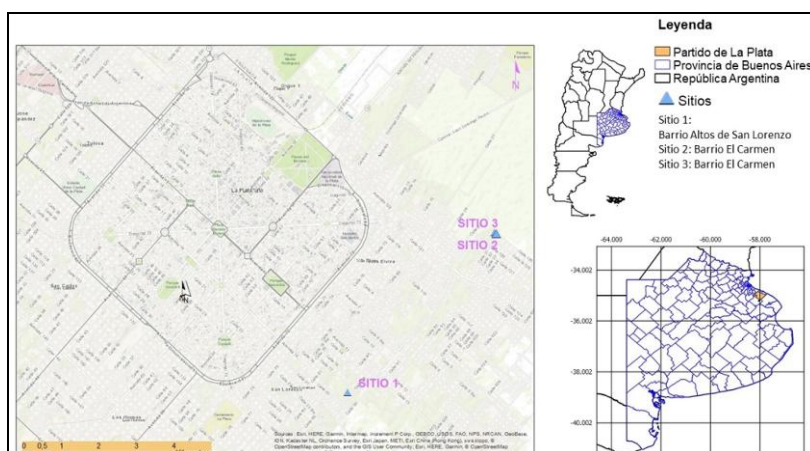


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo

A partir de una muestra compuesta de suelo a partir de 10 submuestras tomada en cada sitio a una profundidad de 0-10 cm. Se determinó pH y Conductividad Eléctrica (CE) por potenciometría en extracto 1:2,5 suelo-agua; el Carbono Orgánico (CO) por Walkley y Black (Jackson, 1976); el contenido de N total (Ntot) por Kjeldahl según la metodología descrita por SAMLA (2004) y el P extractable (Pext) por Bray-Kurtz según la técnica descrita por la Norma IRAM-SAGyP 29570-1 (2010). Se analizaron varios parámetros de calidad de agua para su caracterización (pH, CE, nitritos, nitratos). Los efectos sobre los parámetros medidos se evaluaron estadísticamente mediante un análisis de varianza utilizando paquete estadístico Infostat 2013 (De Rienzo *et al.*, 2008) y las medias significativamente diferentes se separaron usando test de Tukey ($p < 0,05$).

Tabla 1. Características del agua de riego

	Nitritos mg kg^{-1}		Nitratos mg kg^{-1}	pH
Sitio 1	0,01	30		6,90
Sitio 2 y 3	0,01	10		6,95
Umbrales	Máx 0,10	Máx 45		6,50-8,50

En la Umbrales figuran los máximos admisibles para ser agua apta para consumo

Resultados

Los resultados mostraron que el pH de los suelos es elevado tanto en NT como en T, y no se encontraron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre ambos (Figura 2a). Esto se relaciona probablemente con la procedencia del material que conforma los suelos, originario del lecho del arroyo y no con el agua de riego ya que esta es neutra (Tabla 1). En este sentido, la calidad del agua se diferencia de la utilizada en las huertas periurbanas tradicionales de La Plata la cual proviene de pozo y posee alto contenido de bicarbonato de sodio (Alconada *et al.*, 2000; Vázquez y Terminiello, 2008). En este caso el agua es no salina y no alcalina con un contenido de nitratos/nitritos que la hace apta para consumo humano (Tabla 1).

En cuanto al Pext se encontraron valores muy elevados incluso en los suelos NT (Figura 2e). También Andreau *et al.* (2012) y Paladino *et al.* (2018) quienes trabajaron en los alrededores de La Plata usando como testigos suelos de 20 años sin uso, encontraron valores superiores a 20 mg kg^{-1} de Pext. Sin embargo, Hurtado *et al.* (2006) y Balcaza (2003) reportan que los suelos de la zona, en su condición natural, se caracterizan por tener un nivel bajo de P asimilable (menor de 10 mg kg^{-1}). En este caso se trabajó con suelos urbanos compuestos por material removido del arroyo que recibe el agua de escurrimiento de toda la cuenca. El P proveniente de diversas actividades humanas, principalmente el uso de fertilizantes y detergentes (Arocena, 2015), se transporta disuelto junto con el agua de escurrimiento y pudo haberse acumulado en el material del lecho del arroyo retenido en las arcillas (Vázquez y Terminiello, 2008). En la actualidad, son pocos los trabajos que analicen los cambios en el contenido de P del suelo debido a la horticultura o que expliquen las causas de tales acumulaciones de P en los suelos no cultivados de la zona. Si bien los contenidos de Pext fueron mayores en los suelos T, no se encontraron diferencias significativas respecto a NT (Figura 1e). Contrariamente, es frecuente encontrar acumulaciones de Pext por encima de 100 mg kg^{-1} hasta 500 mg kg^{-1} , en suelos cultivados de explotaciones hortícolas tradicionales (Vázquez y Terminiello, 2008; Cuellas *et al.*, 2017; Paladino *et al.*, 2018).

No se hallaron diferencias estadísticas significativas ($p < 0,05$) en el contenido de Ntot entre NT y T, encontrándose ambos casos dentro del rango de los suelos moderadamente provistos (Vázquez y Terminiello, 2008). En este sentido, una alternativa a la aplicación de fertilizantes es el empleo de abonos orgánicos, como el compost utilizado en estas producciones, estos presentan parte del N en formas orgánicas que paulatinamente van mineralizándose y pasando a disposición de las plantas (Lamsfus *et al.*, 2003). Por otro lado, se encontraron diferencias significativas en el CO con incrementos en la condición T con respecto a NT (Figura 1c). Esta mejora en el contenido de CO está relacionada con el empleo de enmiendas orgánicas o el compost que se utiliza normalmente en las huertas agroecológicas (Echiburú y Jorquera, 2016; Tannfeld, 2011). Los valores de CE se encontraron por debajo de los umbrales de riesgo para cualquier vegetal tanto en T como en NT, aunque se observaron diferencias significativas en esta variable con una disminución en los suelos T (Figura 2b) que podría relacionarse al lavado de sales por el riego con aguas no salinas.

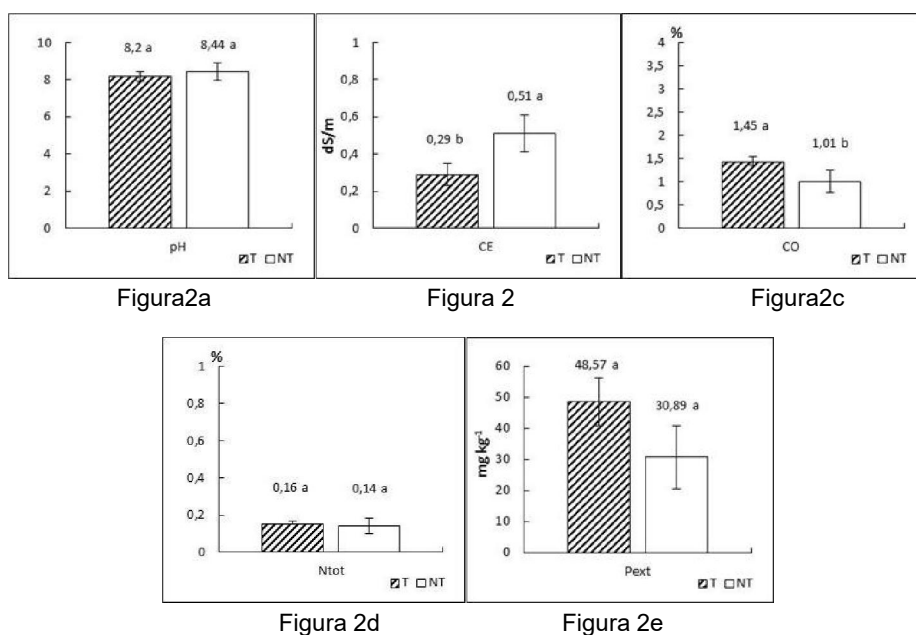


Figura 2. 2a pH, 2b Conductividad Eléctrica (CE), 2c Carbono Orgánico (CO), 2c contenido de N total (Ntot), y 2e Pextractable (Pext) para las dos situaciones suelo no trabajado (NT) y trabajado (T). Letras diferentes muestran diferencias significativas entre tratamientos según Tukey ($p < 0,05$).

Conclusiones

Luego de tres años de producción agroecológica se mejora la calidad productiva de los suelos urbanos, aumentando el CO y reduciendo la CE sin incrementos significativos en Ntot y Pext.



Bibliografía

- Alconada, M., Zembo, J., Mortola, N.** 2000. Influencia cualitativa del riego con aguas subterráneas en suelos con producciones intensivas a campo y en invernáculo. 1er Joint World Congress on Groundwater. Brasil.
- Andreau, R.; Gelati, P.; Provaza, M.; Bennardi, D.; Fernández, D. y Vázquez, M.** 2012. Degradación física y química de dos suelos del cordón hortícola platense. Alternativas de tratamiento. *Cs Suelo*. 30(2):107-117.
- Arocena, R.** 2015. Métodos en ecología de aguas continentales. DI.R.A.C. Facultad de Ciencias-UdelaR. 323 pp.
- Balcaza, L.F.** 2003. Fertilización de pimiento. *Revista IDIA XXI Sección Pimiento* pp: 114-120.
- Chavarrías, M.** 2005. Agricultura Urbana y Seguridad Alimentaria. *Diario de la Seguridad Alimentaria*. Disponible en: http://www.consumaseguridad.com/web/es/sociedad_y_consumo/2005/06/09/18530.php. Consultado Julio 2005.
- Cuellas, M.V., Pineda, C., Vega, M.** 2017. Manejo de los suelos en producciones hortícolas del Gran La Plata. *Boletín Manejo de los suelos hortícolas*. INTA. Vol VIII. pp: 4-7.
- De Rienzo, A.; Casanoves, F.; Balzarini, M.; González, L.; Tablada, M. y Robledo, W.** 2008. Infostat software estadístico. Infostat versión 2008. Grupo Infostat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
- Echiburú, A.A. y Jorquera, L.I.** 2016. Guía práctica campesina: Prácticas agroecológicas para mejorar la huerta familiar. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, Chile. ISBN: 978-956-7469-74-1. Disponible en: https://ppduruguay.undp.org.uy/images/PublicacionesPPD/ProyectoDesertChile/undp_cl_medioambiente_Practicas-huerta-familiar.pdf. Consultado el 14/01/2019.
- FAO.** 1996. Agricultura urbana, ¿una paradoja?. *El Estado Mundial de la Agricultura y la Alimentación*. 64 p
- Figuerola, J. e Izquierdo, J.** 2002. Agricultura Urbana en la región Metropolitana de Santiago de Chile: Situación de las Empresas Familiares Hidropónicas- estudios de casos. Santiago Chile. Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe.
- Giuffré, L.; Ratto, S. y Pascale, C.** 2013. Contaminación de suelos pp 87-25. En: L. GIUFFRÉ & S. RATTI (ed). *Agrosistemas: Impacto ambiental y sustentabilidad*. Ed Facultad de Agronomía. Bs As.
- Hernández, L.** 2006. La agricultura urbana y caracterización de sus sistemas productivos y sociales, como vía para la seguridad alimentaria en nuestras ciudades. *Cultivos Tropicales*, 27(2): 13-25. Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas La Habana, Cuba.
- Hurtado, M., J. Giménez, y M. Cabral.** 2006. Análisis ambiental del partido de La Plata: Aportes al ordenamiento territorial. Consejo Federal de Inversiones, La Plata, Buenos Aires, Argentina. 134 pp.
- Jackson, M.L.** 1976. Análisis químicos de suelo. Ediciones OMEGA, S.A. Casanova 220 Barcelona Tercera Edición.
- Lal, R. y Stewart, B.A. (Eds.).** 2017. Urban Soils. Series: Advances in Soil Science. 406 pp New York.
- Lamsfus, C.; Lasa, B.; Aparicio, T.P. e Irigoyen, I.** 2003. Implicaciones ecofisiológicas y agronómicas de la nutrición nitrogenada, la ecofisiología vegetal: una ciencia de síntesis. 1ª ed. España: Paraninfo: 361-386.
- NORMA IRAM-SAGyP 29570-1.2010.** Norma Argentina. Calidad ambiental y calidad de suelo. Determinaciones de fósforo extraíble de los suelos. 1era edición. 20 pp.
- Paladino, I.R., Sokolowski, A.C., Irigoin, J.; Rodríguez, H.; Gagey, M. C.; Barrios, M.B.; De Grazia, J.; Debelis, S.; Wolski, J. y Bujan, A.** 2018. Soil properties evaluation in horticultural farms of Florencio Varela, Buenos Aires, Argentina. *Environ Earth Sci* 77: 411.
- Pereyra, F.X.; Paladino, I.R.; Villegas, D. y Patitucci, M.** 2017. Nueva Propuesta de Clasificación de Suelos urbanos en Zonas Antropizadas. *Actas XX Congreso Geológico Argentino*, Tucumán.
- SAMLA.** 2004. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación de la Nación Argentina. Dirección de Producción Agrícola. Sistema de Apoyo Metodológico a los Laboratorios de Análisis de Suelos Agua, Vegetales y Enmiendas Orgánicas. Buenos Aires, Argentina. 120 pp.
- Sarandón, S.J. y Flores, C.C. (Eds.).** 2014. Agroecología: bases teóricas para el diseño y manejo de Agroecosistemas sustentables. Editorial de la Universidad de La Plata.
- Scasso, F. y Mazzeo, N.** 2000. Ambientes acuáticos urbanos. *Perfil Ambiental del Uruguay/2000*. A. Domínguez y R.G. Prieto (ed). Editorial Nordan-Comunidad. Montevideo. 205-218pp. Recuperado de https://www.dinama.gub.uy/indicadores_ambientales/ficha/oan-concentracion-de-fosforo-total/. Consultado 09/01/19.
- Sánchez, O., Herzig, M.; Peters, E.; Márquez-Huitzil, R y Zambrano, L. (ed).** 2007. Perspectivas sobre conservación de ecosistemas acuáticos en México. México: Instituto Nacional de Ecología.
- Tannfeld, J.R.** 2011. La huerta agroecológica de autosustento. INTA Agencia de Extensión Rural Sáenz Peña - Programa ProHuerta. Disponible en: https://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp_inta_la_huerta_agroecologica_de_autosustento_tannfeld.pdf, consultado el 14/01/2019.
- Urbes.** Agricultura Urbana en el mundo. Disponible en: <http://www.ucf.edu.cu/URBES/CD/introduccion.html>. Consultado Julio 2005.
- Vázquez, M. y Terminiello, A.** 2008. Recuperación de suelos degradados de pequeños productores del cinturón hortícola del Gran La Plata. Valoración del problema y estrategias correctivas. FCAyF, UNLP. https://www.agro.unlp.edu.ar/sites/default/files/paginas/2008._manual_cinturon_horticola_la_plata_directora_mabel_vazquez.pdf
- Workin Group WRB IUSS.** 2015. World reference base for soil resources 2014. Update 2015. World Soils resources Reports, N° 106, 191 pp. FAO, Roma.



ESTADO DE OXIDACIÓN DEL HIERRO Y MINERALOGÍA DE SUELOS GLEY DE LA LLANURA COSTERA DEL RÍO DE LA PLATA

IRON OXIDATION STATUS AND MINERALOGY OF GLEY SOILS IN THE COASTAL PLAIN OF THE RÍO DE LA PLATA

Gómez Samus, Mauro¹; Comerio, Marcos²; Boff, Laura³, Montes, M. Luciana⁴, Mercader Roberto C.⁴ y Bidegain, Juan Carlos⁵.

¹ICPA/UNTDF, ²CETMIC/CONICET/CICUNLP, ³IGS/UNLP, ⁴Instituto de Física La Plata/UNLP/CONICET, ⁵LEMIT/CIC

mlgomezsamus@untdf.edu.ar

Resumen

Se estudian los agentes cromógenos (pigmentos) que originan los colores gley de los suelos. Estos colores son de matices fríos, generalmente verdosos (gris oliva). Se dan en suelos con drenaje deficiente, con acumulación prolongada de agua. Para este fin, se analizaron muestras de horizontes Bssg de vertisoles hidromórficos de la llanura costera del estuario del Río de la Plata. Se efectuaron análisis de rutina, químicos, espectroscopia Mössbauer, parámetros magnéticos, difracción de rayos X, análisis térmico diferencial-termogravimétrico y microscopía de barrido electrónico. Esto permitió comprobar que en los pigmentos que determinan los colores gley de estos suelos domina el hierro férrico, conformando minerales como esmectitas ricas en hierro (nontronita/Fe-beidellita), de color verde a amarillo, y goethita muy fina, de color amarillo. Estos minerales, combinados con componentes grises/negros (ej. compuestos de manganeso y/o materia orgánica), contribuyen a la generación de los típicos matices verdosos.

Palabras clave: hidromorfismo, goethita, nontronita/beidellita, vertisol.

Introducción

El color es una característica de relevancia en los suelos. Su determinación tiene importancia diagnóstica y taxonómica, incluyéndose en la lista de procedimientos obligatorios para la descripción de los suelos en clasificaciones de uso internacional, como *Soil Taxonomy* y *WRB*. Los agentes cromógenos (pigmentos) más importantes de los suelos corresponden al humus, que provee oscurecimiento, y a los óxidos y oxihidróxidos de hierro férrico, que otorgan una gama variada de colores, que oscilan entre el rojo y el amarillo. Sales como el CaCO_3 o CaSO_4 otorgan colores blanquecinos, mientras que la aparición de compuestos con manganeso oscurece el suelo.

En este trabajo se aborda el estudio de los pigmentos que dan origen a los colores gley de suelos de la llanura costera del estuario del Río de la Plata. Estos colores son de matices fríos, generalmente verdosos (gris oliva). Se dan en suelos de zonas bajas del paisaje, con drenaje deficiente y periodos prolongados de acumulación de agua. Existen distintas propuestas para explicar la génesis de estos colores. La explicación tradicional los atribuye a la presencia de compuestos con hierro ferroso. Entre éstos cabe considerar a las llamadas *green rust*, que comprenden una variedad compleja de hidróxidos de hierro ferroso y férrico, con participación de aniones como Cl^- , CO_3^{2-} o SO_4^{2-} . También fue propuesto el fosfato de hierro ferroso llamado vivianita como originador de colores gley. Otras propuestas han indicado que la presencia de compuestos con hierro ferroso no es estrictamente necesaria para que el suelo presente dicho color. Por ejemplo, fueron atribuidos a la eliminación o empobrecimiento en hierro bajo condiciones anóxicas (Vepraskas y Wilding 1983). En este caso, el matiz frío está controlado por el color de las partículas de silicatos, desprovistas de pátinas óxidos u oxihidróxidos de hierro férrico (Zaidelman 1994). Otro ejemplo corresponde a Vodyanitskii *et al.* (2005), quienes indicaron que en ambientes hidromórficos se favorece la formación de especies hidratadas, como la goethita (parda a amarilla), en detrimento de la formación de óxidos anhidros como la hematita, de color rojo y con poder de tinción mucho más elevado que los oxihidróxidos de hierro. Así, en este caso, los colores gley responden a una disminución de la componente roja y un incremento de la amarilla.

Materiales y métodos

Se analizaron diez muestras de horizontes subsuperficiales (Bssg) de vertisoles hidromórficos (Imbellone y Mormeneo 2011), en siete sitios de la llanura costera del estuario del Río de la Plata (zona de Ensenada y Berisso) (Fig. 1; Tabla 1).

La caracterización general de los materiales incluyó la determinación de color con tabla Munsell, expansión libre, granulometría, materia orgánica (digestión húmeda), pH y resistividad eléctrica en pasta saturada. Los ensayos específicos incluyeron análisis químicos por fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopia Mössbauer, medición de parámetros magnéticos, difracción de rayos X (DRX) incluyendo el test de Greene-Kelly, análisis térmico diferencial-termogravimétrico (ATD-TG) y análisis por microscopía de barrido electrónico (SEM-EDAX). Parte de los datos utilizados en este trabajo corresponden a Gómez Samus *et al.* (2017), donde se analiza el paleoambiente que se originó el material parental de los suelos en cuestión.



Figura 1. Fotografías de suelos analizados en la llanura costera del Río de la Plata.

Resultados

Los análisis de rutina (Tabla 1) permitieron la caracterización general de los materiales. Los colores son gris oliva, consistente con el patrón de colores gley. Los matices van desde 2,5Y a 5Y. El matiz no varió luego de que las muestras se secaron al aire durante algunos días, sólo hubo incremento en la luminosidad y una ligera disminución de la intensidad. La granulometría fue relativamente homogénea; con elevada proporción de arcilla (>65%) y bajo contenido de arena (<2%). Los valores de expansión libre resultaron elevados, evidencia de una importante participación de minerales expandibles. La materia orgánica está presente en todas las muestras, en general con valores relativamente bajos (<1%). El pH tendió a la alcalinidad moderada, con valores por encima de 7 en la mayoría de las muestras. Finalmente, la resistividad eléctrica presentó valores bajos, lo que indica la presencia de sales.

SiO₂ y Al₂O₃ fueron los elementos (expresados como óxidos) predominantes (prom. 54 y 19% respectivamente) (Tabla 2). Siguió el Fe₂O₃, cuyos valores resultaron relativamente elevados (promedio 10%). Por su parte, el análisis de los espectros Mössbauer permitió determinar tres entornos de hierro, que incluyeron dos fases de Fe³⁺ y una de Fe²⁺, además de la relajación paramagnética, asociada a la presencia de caolinita. En todas las muestras dominó el hierro férrico, superando el 90% del hierro total. Los álcalis presentaron una variación relativamente baja, con promedios de 4% (Na₂O) y 3% (K₂O). El CaO presentó mayor variación (0,7 a 5,6%) que el MgO (3,9 a 4,8%); el primero estaría en relación con concentraciones locales de carbonatos/bicarbonatos/sulfatos. Se detectó también la presencia de TiO₂, SO₃, PO₂O₅ y MnO, en proporciones bajas (<1,5 %).

La intensidad de la señal magnética, dada por los parámetros χ_{bf} , χ_{MRA} y $MRI_{2,4T}$, resultó baja a pesar del contenido de hierro relativamente elevado. Por su parte, los parámetros intensivos como la H_{cr} , Coef. S y RRM, que dependen principalmente de la mineralogía magnética, fueron indicativos de una destacable participación relativa de especies antiferromagnéticas.

Tabla 1. Análisis de rutina de las muestras de horizontes subsuperficiales de la llanura costera del Río de la Plata.

Sitio	Coordenadas	Muestra	Prof. (cm)	Horizonte	Color (Munsell)	Granulometría (%)			Expansión Libre (%)	Materia Orgánica (%)	pH	Resistividad (Ohms/cm)
						Arena	Limo	Arcilla				
1	34°51'35.0"S 57°59'12.7"O	PC1	23-51	2Bssg1	5Y 4/2	0,5	26,9	72,7	320	0,39	8,1	75
		PC2	51-74	2Bssg2	5Y 3/2	0,8	31,7	67,6	280	0,73	6,2	205
2	34°51'27.6"S 57°59'25.8"O	PC4	20-30	Bssg	5Y 3/2	0,8	11,1	88,1	250	0,55	7,9	115
3	34°51'53.4"S 57°59'21.4"O	PC5	40-68	3Bssg	2.5Y 4/2	1,0	12,7	86,3	230	0,48	7,5	50
4	34°51'55.9"S 57°59'18.1"O	PC6	26-51	Bssg1	2.5Y 4,5/2	0,8	22,5	76,8	300	0,39	8,4	30
5	34°49'05.0"S 57°59'23.0"O	PC7	35-70	Bssg	5Y 5/1	1,0	28,6	70,4	230	0,51	6,5	100
		PC8	70-107	Bssg	5Y 4/1	2,6	28,7	68,8	180	0,38	7,9	70
6	34°49'05.0"S 57°59'48.5"O	PC9	36-60	Bssg	5Y 5/1	0,5	23,3	76,2	240	0,91	7,2	90
		PC10	60-105	Bssg	2,5Y 3/4	2,6	19,2	74,6	200	0,53	8,2	90
7	34°54'17.1"S 57°55'7.46"O	PC11	50-70	Bssg	5Y 5/2	2	26,8	71,2	246	0,68	8,1	85

Las curvas ATD y TG indicaron una banda endotérmica en torno a los 260 - 280°C, con una leve pérdida de masa (< 3%) que se interpreta como la deshidroxilación de óxihidróxidos de hierro. De este modo, teniendo en cuenta la importante participación de fases antiferromagnéticas, es evidente que se trata de la goethita, y a juzgar por los resultados del análisis Mössbauer (ausencia del sextete característico), se encontraría con tamaños de partícula menores a 15 nm. Entre 480 - 495°C, se observó una banda endotérmica, en concordancia con una pérdida de masa de 5 - 8%, producto de la deshidroxilación de los argilominerales.

Tabla 2. Porcentaje de elementos químicos expresados como óxidos.

Muestra	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	PO ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
PC1	4,2	4,2	18,3	53,5	0,4	0,3	2,9	2,4	0,9	0,1	12,0
PC2	3,6	3,9	18,2	53,8	0,5	0,7	2,7	4,8	0,7	0,1	9,8
PC4	4,2	4,6	19,4	49,8	0,3	1,1	2,9	5,1	0,7	0,2	9,8
PC6	4,2	4,4	19,0	53,2	0,3	0,9	2,8	3,0	1,4	0,2	9,0
PC7	4,8	4,9	19,3	54,7	0,5	0,2	3,2	0,8	0,8	0,1	9,9
PC8	4,1	3,7	18,3	59,0	0,3	0,1	3,5	0,9	0,6	0,1	7,5
PC10	3,6	4,6	18,8	56,9	0,3	0,0	3,6	0,7	0,7	0,1	9,7
PC11	3,3	3,9	17,4	54,2	0,2	0,2	2,9	2,4	0,7	0,1	11,8

La composición mineralógica determinada por DRX polvo total (Fig. 2) indicó una predominancia de argilominerales (alrededor del 65%), y fases secundarias tales como cuarzo (20%), plagioclasas (14%) y feldespatos alcalinos (13%) y, en menor medida, calcita (<2%) y óxihidróxidos de hierro como goethita/ferrihidrita (<3%). En los difractogramas de muestra orientada se advierte el predominio de esmectitas (32%), seguido por illita (23%) y caolinita (10%). El ensayo de saturación con litio y calcinación a 200 °C -8 h (test de Greene-Kelly) muestra la permanencia de la estructura, ya que durante la posterior solvatación con vapores de glicerol se mantiene la línea de difracción 17,8 Å, confirmando la presencia de esmectitas ricas en hierro férrico, como nontronita o beidelita rica en hierro. Esto permite explicar la elevada presencia de hierro en las muestras, además de la disminución de la temperatura de deshidroxilación en las curvas ATD-TG, ya que este proceso en montmorillonitas ricas en aluminio se produce en torno a los 600 - 700°C y a medida que se incorpora Fe³⁺ en la estructura cristalina, esta temperatura disminuye significativamente hasta 400 - 500°C para Fe-esmectitas. Las observaciones en microscopio electrónico de barrido confirman la presencia de hierro en las láminas de esmectitas.

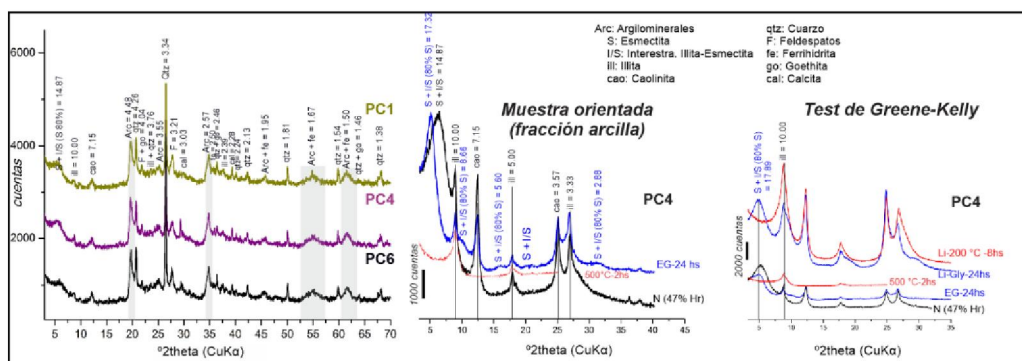


Figura 2. Difractogramas de polvo total, muestra orientada y test de Greene-Kelly

Conclusiones

Se descarta como pigmentos gley de estos suelos compuestos de hierro ferroso como las *green rust*, dada la permanencia del color luego de extraídas las muestras, ya que se oxidan rápidamente cuando se exponen al aire, adquiriendo matices rojizos. También se descarta la influencia de vivianita, dada la escasa proporción de fósforo. Dado que el Fe^{3+} domina respecto al Fe^{2+} , es posible efectuar consideraciones que incluyen a minerales con hierro férrico como pigmentos gley, como esmectitas ricas en hierro y goethita muy fina. Las primeras, que incluyen nontronita y Fe-beidellita, presentan color verde, verde oliva, verde amarillo a amarillo. En la figura 3a se indica una fotografía de una muestra de Fe-beidellita, donde se puede apreciar claramente su color verde. Por su parte, la goethita en estado puro suele ser de color amarillo. En la industria, pigmentos amarillos con adición de negros o grises se usan para la fabricación de pinturas verdes (Fig. 3b). Así, estos minerales, en combinación con materia orgánica o compuestos de manganeso, estarían contribuyendo al patrón de colores gley. De esta manera, el origen de los colores gley en los vertisoles de la llanura costera del Río de la Plata se asemeja a la propuesta de Vodyanitskii *et al.* (2005), relacionada con la presencia de goethita en detrimento de hematita, pero además se destaca la importante influencia de esmectitas ricas en hierro férrico, de color verde a amarillo.

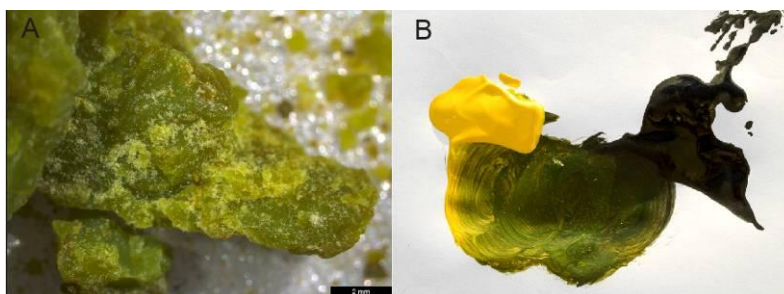


Figura 3. a) Fotografía de beidelita rica en hierro (cortésia de Fernananda Cravero); b) Reproducción de colores gley (5Y) a partir del oscurecimiento de amarillo (nótese el aspecto verdoso que se obtiene).

Bibliografía

- Gómez Samus, M.L.; Comerio, M.; Boff, L.D.; Montes, M.L.; Ontivero, P.E.; Mercader, R.C. y Bidegain J.C. 2017. Minerales con hierro en arcillas vinculadas a la ingresión marina holocena en la llanura costera del estuario del Río de la Plata (Argentina): Implicancias paleoambientales. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* 24: 61-83.
- Imbellone, P. y Mormeneo L. 2011. Vertisoles hidromórficos de la planicie costera del Río de la Plata, Argentina. *Ciencias del Suelo* 29:107-127.
- Vepraskas, M.J., Wilding, L.P. 1983. Aquic moistures regimes in soils with and without low chroma colors. *Soil Science Society of America Journal* 47: 280-285.
- Vodyanitskii, Y.N., Shishov, L.L., Vasil, A.A., Sataev, E.F. 2005. An Analysis of the Color of Forest Soils on the Russian Plain. *Eurasian Soil Science* 38:11-22.
- Zaidelman, F. R. 1994. A concept of gleyization and its role in the pedogenesis. *Archiv für Acker- und Pflanzenbau und Bodenkunde* 38: 323-335.



EFFECTO DE ELEVADAS DOSIS DE ESTIÉRCOL BOVINO SOBRE EL GRADO DE SATURACIÓN DE FÓSFORO DE UN SUELO EN PAMPA ONDULADA

EFFECTS OF HIGH RATES OF BEEF CATTLE MANURE ON THE DEGREE OF PHOSPHORUS SATURATION OF A SOIL IN ROLLING PAMPA

Ciapparelli, Ileana C.¹; De Iorio, Alicia F.¹; de los Santos, Christian N.¹; García, Ana R.¹

¹ Universidad de Buenos Aires. Facultad de Agronomía. Departamento de Recursos Naturales y Ambiente. Cátedra de Química Inorgánica y Analítica. Buenos Aires, Argentina. Av. San Martín 4453, CP 1417, CABA.

ciappare@agro.uba.ar

Resumen

El objetivo del trabajo fue cuantificar el grado de saturación de fósforo (GSP) de un suelo agrícola impactado con estiércol y establecer relaciones que permitan inferir la variación del mismo a partir de propiedades edáficas. Se tomaron muestras de suelo a distintas profundidades en parcelas fuertemente estercoladas. Se les determinó el GSP a partir de su contenido de fósforo (P) extractable y de la máxima capacidad de adsorción, calculada desde la isoterma de Langmuir. Se confeccionaron modelos de regresión múltiple para comprender qué variables edáficas interfieren en la movilidad de este nutriente en el perfil. En los tratamientos con excesiva aplicación de estiércol se generó una saturación de P en superficie superior al 200%, mientras la parcela control sólo alcanzó un máximo por debajo del 2,5%. El modelo indicó que la saturación con P en estas parcelas se debe principalmente al aporte de la materia orgánica del estiércol.

Palabras clave: suelo, adsorción, lixiviación, profundidad.

Introducción

El gran volumen de estiércol producido y acumulado en los corrales de engorde de ganado bovino (feedlot), requiere ser removido periódicamente de la superficie de los mismos para evitar efectos perjudiciales sobre los animales, afectando la capacidad productiva de los establecimientos.

Este residuo orgánico (estiércol) puede ser considerado un recurso valioso para la producción agrícola, debido al elevado contenido de materia orgánica y nutrientes que posee, por lo que puede ser usado en el abonado de cultivos extensivos y como mejorador de las propiedades edáficas (EPA, 2001). No obstante, el exceso de aplicación de este residuo puede traer consecuencias ambientales tanto en el sistema edáfico, como en los sistemas acuáticos. La contaminación de aguas superficiales y subsuperficiales por el exceso de materia orgánica y nutrientes (nitrógeno y fósforo) (García et al., 2015), así como la salinización de los suelos, conducen a la degradación de los recursos con efectos adversos sobre la biota.

Una encuesta realizada por investigadores en la Región Metropolitana de Buenos Aires (RMBA) (Zorich y García, 2017), indicó que los establecimientos de engorde intensivo de esta región se caracterizan por ser grandes producciones, con más de 1000 cabezas de carga instantánea. Así, la concentración de estos establecimientos en la región Pampa Ondulada, con precipitaciones que superan los 1000 mm.año⁻¹ y una gran red hidrográfica definida, plantea severos problemas sobre los recursos hídricos, que convierten a la actividad feedlot en fuente de contaminación puntual (García et al., 2015). Debido al crecimiento de la actividad de los feedlots en la Región Pampeana, y a la ausencia de reglamentaciones específicas que regulen la correcta disposición final de este residuo (García et al., 2015), es que se hace necesario contar con datos locales acerca del impacto de esta práctica sobre el ambiente.

En esta región, se halló una situación ambiental en la que una aplicación de dosis elevadas de estiércol, pudo afectar la concentración de fósforo (P) en el suelo, su desplazamiento en profundidad y su potencial impacto en los recursos hídricos. Por ello, se planteó como objetivo

de este trabajo cuantificar el grado de saturación de P del suelo impactado con estiércol y establecer relaciones que permitan inferir la variación del mismo a partir de propiedades edáficas.

Materiales y Métodos

El estudio se llevó a cabo en un establecimiento agrícola-ganadero de la Provincia de Buenos Aires, en la región Pampa Ondulada (Figura 1). El mismo tiene una capacidad para 12000 animales por ciclo productivo y cuenta con 34 corrales de engorde. El estiércol removido anualmente de la superficie de los corrales se dispone en pilas sobre un campo agrícola, y luego de un tiempo de degradación al aire, es desparramado con el fin de mejorar la fertilidad edáfica. El resultado de estas acciones antrópicas no han sido monitoreadas, siendo el campo agrícola con alta carga de estiércol el foco de este estudio.



Figura 1. Sitio de estudio

Dentro del lote agrícola estercolado se seleccionaron tres áreas que constituyeron los tratamientos en estudio. En una de las áreas, se agregó una dosis de 1600 tn.ha^{-1} de estiércol en el año 2004 (E1600/04); en otra, se aplicó 500 tn.ha^{-1} en el año 2010 (E500/10). Luego de estas dosis, los sitios no volvieron a recibir aplicaciones orgánicas. De esta manera, los sitios E1600/04 y E500/10 no fueron fertilizados con estiércol por 9 y 3 años al momento del muestreo (2013). La tercer área seleccionada, estuvo ubicada fuera de los sectores impactados constituyó el sitio testigo del estudio (Control). Este sitio no recibió estiércol en toda su historia de uso, y no se diferenció topográficamente de los sitios impactados.

En cada una de las tres áreas, se abrieron tres pozos para analizar morfológicamente el perfil y extraer muestras compuestas disturbadas hasta el metro y medio de profundidad. A partir de estas últimas se efectuaron las determinaciones analíticas. El suelo se clasificó como Argialbol típico (USDA, 2010).

Las muestras se acondicionaron en bolsas plásticas, selladas herméticamente, y fueron mantenidas a 4°C hasta llegar al laboratorio. En el laboratorio, después de cuantificar la humedad gravimétrica y la concentración de nitratos (extracción con KCl 2M), se dejaron secar al aire, se molieron y tamizaron utilizando una malla de 2 mm de diámetro.

Las determinaciones analíticas realizadas sobre el suelo de los sitios impactados y del control se realizaron siguiendo métodos estandarizados de laboratorio (Dewis y Freitas, 1970; Page et al., 1982; Klute y Dirksen, 1986; Schulte y Hopkins, 1996): humedad por método gravimétrico; textura por método hidrométrico de Bouyoucos; pH en agua en una relación 1:2,5; conductividad eléctrica en pasta de saturación; análisis de la fracción arcilla por difracción de rayos X; carbono orgánico (CO) por pérdida por ignición (LOI); hierro (Fe) y aluminio (Al) recuperables por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivo (ICP); cloruro (Cl^{-}) por medición potenciométrica; extracción de fósforo total por mineralización húmeda, de fósforo lábil por Bray y Kurtz (P-Bray), y de P en agua en una relación suelo-agua de 1:10, y posterior determinación colorimétrica a 680 nm; nitrógeno como nitrato (N-NO_3^{-}) por reducción con sulfato de hidracina y determinación colorimétrica a 540 nm, cationes de cambio por extracción con acetato de amonio 1N pH=7, y capacidad de intercambio catiónico por extracción con acetato de amonio 1N pH=7, y determinación colorimétrica a 630 nm.

Para establecer la capacidad de adsorción del suelo control, y poder cuantificar el grado de saturación de P de las parcelas impactadas, se realizaron isotermas de adsorción de P siguiendo una modificación de la técnica propuesta por Nair et al. (1984). El estado de equilibrio se logró al cabo de 24 hs de agitación. Posteriormente se centrifugó y filtró. En el filtrado se analizó la concentración de P en la solución de equilibrio (C). Los ensayos fueron conducidos por triplicado, para cada uno de los horizontes del suelo. Las isotermas fueron construidas trazando la cantidad de fosfato sorbida (Q) en función de C. Se utilizó el modelo de Langmuir (Bohn et al., 1993; Graetz y Nair, 2000) para cuantificar la máxima capacidad de

sorción del suelo, y a partir de este dato y del contenido de P Bray, se determinó el grado de saturación de P (GSP) de todas las parcelas muestreadas (García, 2009).

Los datos fueron analizados utilizando estadística descriptiva, mediante el software estadístico InfoStat. Para predecir comportamientos de las formas de P y el GSP, se confeccionaron modelos de regresión lineal múltiple utilizando como variables predictivas a las características edáficas relacionadas con la sorción de P.

Resultados

Los datos promedio de GSP a lo largo del perfil del suelo, para las tres parcelas en estudio pueden verse en la figura 2. Allí se observa que los dos tratamientos con aplicación de estiércol generaron una saturación de P en superficie superior al 200%, mientras el Control sólo alcanzó un máximo por debajo de 2,5%. En profundidad, el GSP de las parcelas estercoladas se redujo a valores cercanos al del suelo control. Las distintas dosis y tiempos de lixiviación (3 y 9 años) dan cuenta de las diferencias observadas en el GSP a lo largo del perfil en cada parcela.

También se aprecian dos puntos por encima de los que se produjo una acumulación de P-Bray en E1600/04, a los 70 y 110 cm, indicando dos puntos dentro del perfil que colaboran frenando el avance de P hacia estratos más profundos.

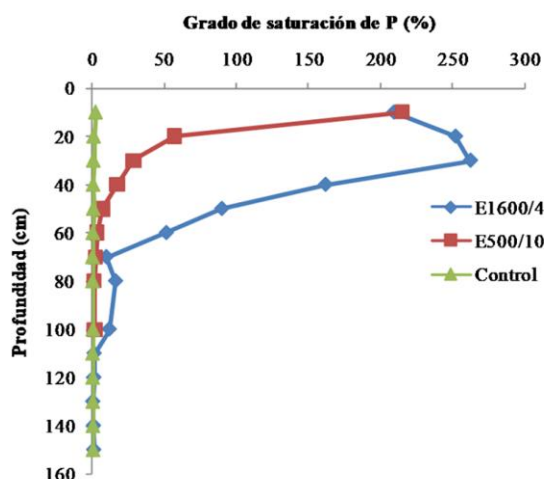


Figura 2. Grado de saturación de P (%) en el perfil del suelo bajo estudio.

El grado de saturación de P de las parcelas estercoladas (E1600/04 y E500/10) y del Control fue modelado a partir de las características del suelo que pueden estar involucradas en la retención de P (Tabla 1). Los modelos elegidos mostraron un ajuste a los datos del 91% en el caso de las parcelas estercoladas, y del 87% en el caso del suelo control.

Tabla 1: Modelos matemáticos que relacionan el GSP con las características del suelo

$GSP_{Estercoladas} = 118,58 + 17,91.CO - 9,21.AlR - 1,79.(NO_3^- + Cl^-) + 0,03.P\ total$	$R^2=0,91$
$GSP_{Control} = -0,20 + 0,23.P\ Bray + 0,09.K^+ - 0,19.Mg^{2+} + 0,02.Arcilla + 0,02.CIC$	$R^2=0,87$

Los datos de P, Cl⁻ y NO₃⁻ se expresan en mg.kg⁻¹, CO, Arcilla, Al R se expresan en %, y K⁺, Mg²⁺ y CIC en meq.100g⁻¹.

En las parcelas con estiércol, el modelo indicó que la saturación con P se debe principalmente, a la materia orgánica del estiércol (representada por el CO). Además, el GSP se vio influenciado negativamente por el contenido de Al recuperable y por la concentración de otros aniones, como el Cl⁻ y el NO₃⁻. Los óxidos de Al estarían aportando más cantidad de sitios de sorción (con mayor proporción de cargas positivas), mientras que los aniones podrían estar ocupando sitios por reacciones de adsorción no específica (Bohn et al., 1993), o bien, podrían estar afectando la fuerza iónica de la solución del suelo, facilitando la solubilidad de los



fosfatos. Es importante destacar que a mayor grado de saturación, menor es la fuerza de retención de este nutriente en el sistema (Allen y Mallarino, 2006) y mayor la probabilidad de alcanzar los acuíferos subyacentes. En la parcela control, no obstante, el modelo no evidenció que haya alguna variable con mayor preponderancia sobre otra. Así, ciertas propiedades del suelo son las que determinan la saturación del mismo con P: los cationes intercambiables Mg^{2+} y K^+ , la fracción arcilla y la capacidad de intercambio catiónico.

Conclusiones

En este estudio se evidenció el incremento del GSP a lo largo del perfil en parcelas fuertemente enmendadas con estiércol bovino de feedlot. De este modo, el residuo excesivamente aplicado aporta elevadas cantidades de P al suelo que se desplazan en profundidad y pueden potencialmente impactar los recursos hídricos. La movilidad de P en el perfil, en este contexto, se vio influenciada por el aporte y el desplazamiento del CO , Al , Cl^- y NO_3^- de estos residuos, condicionada a su vez, por el efecto de las precipitaciones de la zona. Por lo tanto, se pone de manifiesto la necesidad de calcular la dosis a aplicar de manera sitio específica, es decir, en función de las condiciones edafoclimáticas iniciales, para evitar efectos adversos.

Bibliografía

- Allen, B.L.; Mallarino, A.P. 2006. Relationships between extractable soil phosphorus and phosphorus saturation after long-term fertilizer or manure application. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70: 454-463.
- Bohn, H.; Mc Neal, B.; O'Connor, G. 1993. Química del Suelo. Ed. Limusa S.A. Grupo Noriega Editores. México D.F. 370 p.
- EPA (Environmental Protection Agency). 2001. Development document for the proposed revisions to the national pollutant discharge elimination system regulation and the effluent guidelines for concentrated animal feeding operations. USEPA - Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division. Washington. EEUU. EPA-821-R-01-003. 767 p.
- Dewis, J.; Freitas, F. 1970. Métodos físicos y químicos de análisis de suelos y aguas. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Roma, Italia. 252 p.
- García, A.R. 2009. Actividades de engorde a corral (feedlot): retención y movilización de nitrógeno y fósforo en un suelo Hapludol éntico, y su potencial impacto en el ambiente. Tesis para obtener el grado de Magister de la Universidad de Buenos Aires, área Ciencias del Suelo. Escuela para Graduados. Facultad de Agronomía. Universidad de Buenos Aires. 149 p.
- García, A.; Fleite, S.; Ciapparelli, I.; Vázquez Pugliese, D.; Weigandt, C.; Iorio, A. F. de. 2015. Observaciones, desafíos y oportunidades en el manejo de efluentes de feedlot en la provincia de Buenos Aires, Argentina. *Ecología Austral*. 25: 255-262.
- Graetz, D.A.; Nair, V.D. 2000. Phosphorus sorption isotherm determination. En: G.M. Pierzynski (ed.). *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals and waters*. Southern Cooperative Series Bulletin N° 396. SERA-IEG 17 (Southern Extension/Research Activity - Information Exchange Group). 102 p.
- Klute, A.; Dirksen, C. 1986. Method of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. *Soil Sci. Soc. Am. Inc. Madison, Wisconsin, EEUU*. 1188 p.
- Nair, P.S.; Logan, T.J.; Sharpley, A.N.; Sommers, L.E.; Tabatabai, M.A.; Yuan, T.L. 1984. Interlaboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure. *J. Environ. Qual.* 13: 591-595.
- Page, A.L.; Miller, R.H.; Keeney, D.R. 1982. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. 2°ed. *Agron. 9, ASA and SSSA, Madison, Wisconsin, EEUU*. 1159 p.
- Schulte, E.E.; Hopkins, B.G. 1996. Estimation of organic matter by weight loss-on-ignition. En: Magdoff et al. (ed.). *Soil organic matter: Analysis and interpretation SSSA Spec. Publ.* 46. SSSA, Madison, Wisconsin, EEUU. Pp. 21-31.
- USDA (United States Department of Agriculture). 2010. Claves para la Taxonomía de Suelos. 11° ed. Servicio de Conservación de Recursos Naturales USDA, EEUU. 366 p.
- Zorich, C.; García, A.R. 2017. Relevamiento del manejo de residuos en producciones de engorde a corral-feedlots. INTA, AUDEAS, CONADEV. En: https://inta.gob.ar/sites/default/files/trabajo_copime_zorich_catalina_-_proy_inta_-_audeas.pdf



VARIABLES QUÍMICAS EN SUELOS DE SANTA CATALINA BAJO DIFERENTES USOS

CHEMICAL VARIABLES IN SANTA CATALINA SOILS UNDER DIFFERENT USES

Rodriguez, Hernán A.^{1,2}; De Grazia, Javier^{1,2}; Prack Mc Cormick, Bárbara P.^{1,2,3}; Gagey, María C.^{1,2}; Barrios, Mónica. B.^{1,2}; Sokolowski, Ana C.^{1,2};

¹ Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Facultad de Ciencias Agrarias, ² Instituto de Investigación sobre Producción Agropecuaria, Ambiente y Salud (IIPAS), ³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

rodriguezherman09@hotmail.com

Resumen

Los recursos naturales deben utilizarse de manera sustentable basándose en el conocimiento de sus propiedades y funcionamiento. La degradación de los suelos se produce por deterioro en las propiedades químicas y alteraciones de las propiedades físicas y biológicas. Se analizaron muestras de suelo de tres sitios de Santa Catalina: Ambiente de Bajo cultivado, Ambiente de Loma cultivado y Bosque. Se determinó pH, nitrógeno total, fósforo extractable y carbono orgánico total y sus fracciones: carbono orgánico particulado y el asociado al mineral. En todos los casos, se encontraron diferencias estadísticamente significativas para las variables bajo estudio. El Bosque presentó los valores más altos en las propiedades químicas evaluadas, diferenciándose del grupo de suelo cultivado. El carbono orgánico particulado (fracción lábil), debido a su rápido reciclado, fue la única variable que pudo revelar diferencia entre los 3 sitios. Esto puede dar indicios tempranos de efectos producidos en función del paisaje.

Palabras clave: recurso natural, carbono orgánico, fracción lábil, sustentabilidad.

Introducción

En la Argentina, y principalmente en la Región Pampeana, en las últimas décadas se ha incurrido en un proceso de agriculturización que se ha expandido e intensificado. Este proceso implicó el uso de labranzas y la simplificación de los sistemas productivos, deteriorando el recurso suelo. Este deterioro también se observa a nivel mundial, y es por ello que constituye uno de los principales problemas medioambientales. El uso más intensivo de los suelos, provoca pérdidas de materia orgánica (MO) (Sainz Rozas *et al.*, 2011) y una degradación física (Aparicio y Costa, 2007), química y biológica de los suelos (Ferrerías *et al.*, 2007) producto de alteraciones en sus propiedades. Estas alteraciones pueden inducir a pérdidas progresivas en la capacidad de producir bienes y servicios de manera cuali y cuantitativamente (FAO-PNUMA-UNESCO, 1980). La intensificación de los sistemas de producción agrícola-ganaderos ha conducido a un deterioro continuo de la calidad de este recurso, en especial desde el punto de vista químico, lo que se traduce en la pérdida de la productividad y mayores problemas ambientales (Lal, 1998). Álvarez *et al.* (2014), han registrado variaciones del carbono orgánico total (COT) del suelo con disminuciones del 22% y aumentos del 64 % en sistemas cultivados en comparación con sistemas naturales, con la consecuente reducción de la capacidad buffer del suelo y disminución de sitios de intercambio catiónico, lo que influye directamente en el abastecimiento de nutrientes (Sainz Rozas *et al.*, 2012). Además, la MO evita la ruptura de agregados del suelo y disminuye su erosión, mantiene la humedad disponible para los cultivos durante un tiempo superior, y evita oscilaciones importantes de la temperatura. Todo ello favorece la población de organismos activos y aumenta la biodiversidad. Por lo tanto, es necesario conocer el impacto de los diferentes usos del suelo a través del estado de las propiedades químicas.

Materiales y Métodos

Durante el año 2018 se tomaron muestras de suelo de la Reserva Natural Provincial *Santa Catalina* (34° 47' 13.47"S, 58° 26' 30.61"W). En el área de estudio se eligieron tres sitios: un

ambiente de Bajo cultivado, un ambiente de Loma cultivado (ambos con pasturas polifíticas) y un ambiente de Bosque (mixto con especies perennes y caducifolias). Los suelos cultivados se encontraban bajo historia agrícola de más de 80 años de antigüedad, similar a la edad que el Bosque. De cada sitio se tomaron 6 muestras compuestas de suelo de los primeros 0,10 m de profundidad. Las muestras fueron secadas al aire y tamizadas por malla de 2 mm. Se realizó el fraccionamiento del carbono orgánico, para ello se colocaron 50g de suelo en un recipiente hermético con 100 mL de agua destilada y 10 esferas de vidrio. Se lo dejó durante 16 hs en agitador rotativo a 40 rpm para la dispersión mecánica de los agregados. Luego, la suspensión se tamizó en húmedo por tamiz de 53 μm obteniéndose una fracción fina (menor a 53 μm) asociada a la fracción mineral (COM), y otra fracción gruesa (53-2000 μm) asociados a materiales orgánicos recientes y en transformación denominada carbono orgánico particulado (COP), una vez obtenidas estas fracciones se secaron y se pesaron. La COM, al igual que la COT, se determinaron siguiendo la norma IRAM-SAGPyA 29571-2 (2009) la que se basa en la metodología propuesta por Walkley y Black (1934). Por diferencia entre la COT y la COM se obtuvo la COP. Las demás variables edáficas fueron determinadas según las siguientes técnicas: pH actual (potenciometría en dilución suelo:agua 1:2,5), Ntot por Kjeldhal, según la metodología descripta por SAMLA (2004) y Pext por Bray y Kurtz, según la técnica descripta por la norma IRAM-SAGPy 29570-1 (2010).

Los efectos del uso del suelo-ambiente, sobre los parámetros medidos, se evaluaron estadísticamente con un análisis de varianza mediante Infostat 2017 (De Rienzo *et al.*, 2017). Las medias significativamente diferentes se separaron usando test de Tukey ($p < 0,05$).

Resultados

Los resultados observados en la Tabla 1 muestran diferencias estadísticamente significativas para todas las variables bajo estudio. En todos los casos, el Bosque presentó los valores más altos en las propiedades químicas evaluadas.

Tabla 1. Propiedades químicas del suelo de 0-10 cm en los diferentes sitios estudiados.

	pH	Nt	Pext	COM	COP	COT
		%	mg kg ⁻¹	%	%	%
Bosque	6,66 a	0,41 a	54,98 a	3,23 a	0,50 a	3,72 a
Loma	5,60 b	0,28 b	5,12 b	1,38 b	0,26 c	1,63 b
Bajo	5,58 b	0,22 b	7,49 b	1,37 b	0,36 b	1,73 b

Valores promedios (n=18) con letras diferentes, en la misma columna, difieren significativamente entre sí ($p \leq 0,05$).

Los valores de pH de las áreas de cultivo se encuentran por debajo de los valores encontrados por Álvarez *et al.* (2009), mostrando la misma tendencia hacia la acidificación. Según este autor, el valor medio de pH para suelos de la Región Pampeana es de 6,01. La disminución de 0,42 unidades de pH, lo que significa un 7% con respecto al nivel de referencia, posiblemente producto del cambio en el uso del suelo que ocasiona la extracción de cationes de intercambio y, especialmente, la liberación de protones por la nitrificación del amonio de los fertilizantes (Tisdale *et al.*, 1993, Vázquez, 2005). Los valores de pH para Bosque son similares a los descriptos por Persson *et al.* (2000) y Cruz Ruiz *et al.* (2012).

El comportamiento del Nt coinciden con lo observado por otros autores (Cantú Silva y Yañez Díaz, 2018; Di Gerónimo *et al.*, 2018), en donde los valores de uso agrícola son más bajos con respecto al Bosque. En contraposición a lo descripto por Jiménez *et al.* (2007), los valores de Nt mostraron una diferenciación por uso del suelo y por ambiente.

Los suelos sometidos a agricultura, independientemente del ambiente, mostraron los valores más bajos de P extractable. Pilatti y Grenon (2008) propusieron un valor promedio de P de 54 mg kg⁻¹ para suelos en condiciones naturales y con un rango que va desde los 41 a 87 mg kg⁻¹. Eyherabide *et al.* (2012) encontraron valores cercanos al límite superior en suelos prístinos. En

otros trabajos se observa una fuerte disminución debido al cambio de uso agrícola y el muy bajo uso de fertilizantes (Lavado y Taboada, 2009). A diferencia de Jiménez *et al.* (2007) que mostraron un aumento del P en zona de Bosque con respecto a una zona de referencia, y a Zhao *et al.*, 2007 y 2008, que reflejaron una disminución del P total del suelo de bosque, los datos obtenidos muestran una similitud a la de suelos en condiciones naturales.

El contenido de COT para las zonas de uso agrícola se encuentran por debajo de los valores descriptos por Álvarez *et al.* (2009). Según este autor, el valor medio de COT para suelos de la Región Pampeana es de 2,75%. Evidenciando un descenso del 39% con respecto al valor presentado por Álvarez *et al.* (2009), porcentaje que se encuentra dentro del rango de disminuciones debidas al cultivo (14–50%) previamente observada en esta región (Michelena *et al.*, 1988; Fabrizio *et al.*, 2003; Micucci y Taboada, 2006). La ganancia de C del Bosque es del 35% con respecto al valor de los suelos de la región Pampeana. La pérdida de C es un evento asociado al cambio del uso del suelo, donde el laboreo rompe los agregados dejando disponible al ataque microbiano diferentes formas del C, esto se evidencia en la disminución de los valores de COT y COP, pero en aquellas fracciones de fácil mineralización (COP) esta diferencia se acentúa diferenciándose por uso del suelo (Álvarez *et al.* 2009, Duval *et al.* 2016) y por ambiente.

Conclusiones

En condición prístina, los suelos de la región pampeana eran ricos en materia orgánica y de alta fertilidad natural. Pero un largo periodo bajo actividad agrícola (más de 80 años), sin o con escaso uso de fertilizantes, ha dado lugar al deterioro de las propiedades físicas, químicas y biológicas. Esto provocó una disminución del COT de los suelos, pero principalmente de la fracción lábil (COP), responsable de la mayor actividad biológica y del aporte de nutrientes por mineralización. Esto se traduce en mayor susceptibilidad a la degradación y/o erosión del suelo y dependencia del aporte de nutrientes por fertilización. Los suelos bajo cultivo (ambiente de Loma y de Bajo), presentaron una acidificación del suelo, lo que podría incidir en la disponibilidad de algunos nutrientes y modificar la biología del suelo.

Asimismo la fracción lábil (COP), debido a su rápido reciclado, asociada a variables biológicas puede dar indicios tempranos de efectos producidos en función del paisaje.

Bibliografía

- Álvarez, C., Taboada, M., Gutiérrez Boem, F., Bono, A., Fernández, P. y Prystupa, P. 2009. Topsoil properties as affected by tillage systems in the Rolling Pampa region of Argentina. Soil Science Society of America Journal 73 (4): 1242-1250.
- Álvarez, R., De Paepe, J.L., Steinbach, H.S., Berhongaray, G., Mendoza, M.M., Bono, A.A., Romano, N.F., Cantet, R. y Álvarez, C.R. 2014. Cambios de flujos y stocks de carbono y nitrógeno por el uso del suelo: impacto sobre la productividad pampeana. Actas XXIV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, en CD
- Aparicio, V. y Costa, J.L. 2007. Soil quality indicators under continuous cropping systems in the Argentinean Pampas. Soil and Tillage Research 96 (1): 155-165.
- Cantú Silva, I. y Yañez Díaz, M. 2018. Efecto del cambio de uso de suelo en el contenido del carbono orgánico y nitrógeno del suelo. Revista Mexicana de Ciencias Forestales 9 (45): 122-151.
- Cruz-Ruiz, E.; Cruz-Ruiz, A.; Aguilera-Gómez, L.I.; Norman-Mondragón, H.T.; Velázquez, R.A.; Nava-Bernal, G.; Dendooven, L.; Reyes-Reyes, B.G. 2012. Efecto en las características edáficas de un bosque templado por el cambio de uso de suelo. Terra Latinoamericana. 30 (2): 189-197.
- Di Gerónimo, P.F., Videla, C.C., Laclau, P. 2018. Distribución de carbono y nitrógeno orgánico en fracciones granulométricas de suelos bajo pastizales, agricultura y forestaciones. Ciencias del suelo 36 (1): 11-22.
- Di Rienzo, J.A., Casanoves, F., Balzarini, M.G., González, L., Tablada, M., Robledo, C.W. InfoStat versión 2017. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. URL <http://www.infostat.com.ar>.
- Duval, M.E., Galantini, J.A., Martínez, J.M. y Iglesias, J.O. 2016. Comparación de índices de calidad de suelos agrícolas y naturales basados en el carbono orgánico. Ciencias del suelo. 34 (2): 197-209.



- Eyherabide, M., Sainz Rozas, H., Echeverría, H., Velasco, J., Barraco, M., Ferraris, G. y Angelini, H.** 2012. Niveles de cobre disponibles en suelos de la región pampeana argentina. XIX Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo. Mar del Plata, Argentina.
- F.A.O.-P.N.U.M.A.-U.N.E.S.C.O.** 1980. Metodología provisional para la evaluación de la degradación de los suelos. Roma, Italia : FAO. - 86pp.
- Fabrizzi, K.P., Moron, A., García, F.O.** 2003. Soil carbon and nitrogen organic fractions in degraded vs. non-degraded Mollisols in Argentina. *Soil Science Society of America Journal* 67:1831–1841.
- Ferreras, L.A., Magra, G., Besson, P., Kovalevski, E. y García, F.** 2007. Indicadores de calidad física en suelos de la Región Pampeana Norte de Argentina bajo siembra directa. *Ciencia del Suelo* 25 (2): 159-172.
- Jiménez, L.S., Mezquida, E.T., Benito, M., y Rubio, A.** 2007. Cambio en las propiedades del suelo por transformación de áreas boscosas en pastizales en Zamora- Chinchipe (Ecuador). *Sociedad Española de Ciencias Forestales*, 22, 65-70.
- Lal, R.** 1998. Soil quality and sustainable. Cap. 1: 3-12. En: *Soil Quality and Agricultural Sustainability*. Lal, R (eds.). Boca Raton. 378 pp.
- Lavado, R.S. y Taboada, MA.** 2009. The Argentinean Pampas: A key region with a negative nutrient balance and soil degradation needs better nutrient management and conservation programs to sustain its future viability as a world agresource. *Journal Soil Water Conservation* 64: 150-153.
- Michelena, R.O., Irurtia, C.B., Pittaluga, A., Vavruska, F. y de Sardi, M.E.B.** 1988. Degradation in the north area of the Rolling Pampa. *Ciencias del Suelo* 6:60–66.
- Micucci, F.G. y Taboada, M.A.** 2006. Soil physical properties and soybean (*Glycine max Merrill*) root abundance in conventionally- and zero-tilled soils in the humid Pampas of Argentina. *Soil Tillage Res.* 86:152–162.
- Norma IRAM- SAGyP 29570-1.** 2010. Norma Argentina. Calidad ambiental y calidad de suelo. Determinaciones de fósforo extraíble de los suelos. Primera edición. 20 pp.
- Norma IRAM-SAGyP 29571-2.** 2009. Determinación de materia orgánica en suelos. Parte 2 - Determinación de carbono orgánico oxidable por mezcla oxidante fuerte, escala semi-micro. Primera edición.
- Persson, T., Van Oene, H., Harrison, A.F., Karlsson, P.S., Bauer, G.A., Cerny, J., Couteaux, M.M., Dambrine, E., Högborg, P., Koller, A., Matteucci, G., Rudebeck, A., Schulze, E.D. y Paces, T.** 2000. Experimental Sites in the NIPHYS/CANIF Project. En: E. D. Schulze (ed.). *Carbon and nitrogen cycling in European forest ecosystems*. Springer, pp14-46, Heidelberg, Alemania.
- Pilatti, M.A. y Grenon, D.A.** (2008). Información Química de Arguiholes del Centro de Santa Fe (Argentina) I) Nitrógeno y Fósforo Extractable. *FAVE Sección Ciencias Agrarias*. 7(1/2): 105-120.
- Sainz Rozas, H., Echeverría, H. y Angelini, H.** 2011. Niveles de materia orgánica y de pH en suelos agrícolas de la región pampeana y extrapampeana Argentina. *Ciencia del Suelo* 29: 29-37.
- Sainz Rozas, H., Echeverría, H.E. y Angelini, H.** 2012. Fósforo disponible en suelos agrícolas de la región Pampeana y Extra Pampeana argentina. *Revista de Investigaciones Agropecuarias*. 38 (1): 33-39.
- SAMLA.** 2004. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación de la Nación Argentina. Dirección de Producción Agrícola. Sistema de Apoyo Metodológico a los Laboratorios de Análisis de Suelos Agua, Vegetales y Enmiendas Orgánicas. Buenos Aires, Argentina. 120 pp.
- Tisdale, S.L., Nelson, W.L. y Beaton, J.D.** 1993. Soil fertility and fertilizers. Macmillan Publishing Co. Inc., pp 631, New York, USA.
- Vázquez, M.** 2005. Calcio y Magnesio del suelo. Encalado y enyesado. En: Echeverría, H.E., García, F. (eds.): *Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos*. INTA, Buenos Aires, Argentina. pp .161-185.
- Walkley, A y Black, Y.** 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Scienc* 37: 29-37.
- Zhao Q., Zeng D., Fan Z. y Lee D.** 2008. Effect of land cover change on soil phosphorus fractions in southeastern Horqin sandy land, Northern China. *Pedosphere* 18(6): 741-748
- Zhao Q., Zeng D., Lee D., He X., Fan Z. y Jin Y.** 2007. Effects of *Pinus sylvestris* var. mongolica afforestation on soil phosphorus status of the Keerqin Sandy Lands in China. *Journal of Arid Environments*. 69: 569-582.



EVALUACION EXPERIMENTAL DE LA CALIDAD DEL SUELO EN RESPUESTA A PRACTICAS DE MANEJO HORTICOLA. LA CAMA DE POLLO

EXPERIMENTAL EVALUATION OF SOIL QUALITY IN RESPONSE TO HORTICULTURAL PRACTICES. POULTRY LITTER

Prack Mc Cormick, Barbara^{1,2}; Rodríguez, Hernan¹; Sokolowski, Ana¹; Gagey, Cristina¹; Wolski, José¹; Barrios, Monica¹

¹Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Facultad de Cs Agrarias. ²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

b.mcprack@gmail.com

Resumen

La actividad hortícola del cinturón verde bonaerense es fundamental para abastecer de alimentos frescos a la población. La inadecuada aplicación de fertilizantes inorgánicos y cama de pollo está causando la degradación del recurso suelo. Realizamos un ensayo experimental con el objetivo de evaluar el efecto del uso de cama de pollo –siguiendo las prácticas de productores locales- sobre propiedades físico-químicas del suelo durante un cultivo hortícola. Se analizaron tres tratamientos, testigo sin fertilización (T), fertilización química (FQ) y cama de pollo (CP). Los resultados muestran diferencias significativas para las variables pH, CE, NT, PE total, y CO y PE asociados a la fracción fina del suelo. Los niveles de PE luego de una única aplicación de CP aumentaron de 40 a 258 mg·kg⁻¹. Es de suma importancia diseñar con técnicos y productores, prácticas que permitan la reposición de nutrientes sin generar sobre-fertilización con P o desbalances de pH y CE.

Palabras clave: horticultura, cama de pollo, sobre-fertilización, degradación del suelo.

Introducción

La horticultura es una de las principales actividades del cinturón verde bonaerense, área que abarca más de 5.510 km² y resulta fundamental para el abastecimiento de alimentos frescos a la población (INTA AMBA 2012). Gran proporción de los productores hortícolas de esta zona son agricultores familiares, arriendan pequeñas superficies de tierra y pueden tener 1-1,5 ha bajo invernáculos. Sólo la mitad de los productores recibe asesoramiento agronómico (Fernández Lozano, 2012) y el análisis de los suelos previo a la fertilización es poco frecuente. En consecuencia, el manejo de los suelos se realiza en base a la experiencia particular de cada productor, que suele acudir tanto a la aplicación de paquetes tecnológicos (Gómez, 2013) como a la incorporación de residuos de origen animal.

Como residuo de producción animal se encuentra disponible en la zona la cama de pollo parrillero dado que la provincia de Buenos Aires, junto con la de Entre Ríos, concentra gran parte de la producción avícola del país. La cama de pollo llega a las quintas hortícolas donde es estacionada y en ocasiones mezclada con restos vegetales, hasta su incorporación al suelo. Dentro de las potencialidades de la cama de pollo se destaca su aporte de materia orgánica, nitrógeno y fósforo (Gange, 2014). Sin embargo, su uso inadecuado ya sea por altas dosis y/o inadecuada época de aplicación, ha sido asociado a contaminación de aguas superficiales y subterráneas (Cameron, 1997), aire (Pain, 2000) y suelos (Crespo, 2013).

El trabajo previo de nuestro grupo de investigación ha identificado una situación común de pérdida de materia orgánica y nitrógeno, y de sobre-fertilización con fósforo en producciones hortícolas del cinturón verde bonaerense (Paladino, 2018). Se identificó también que no existe una caracterización de cama de pollo previo a su incorporación al suelo, que permita determinar su madurez e inocuidad ni determinar la dosis requerida para los cultivos.

Es entonces de gran importancia evaluar las prácticas utilizadas habitualmente por los productores hortícolas de la zona, a fin de conocer su potencial impacto sobre la calidad del suelo, el cultivo y el ambiente. Por lo descripto, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto del uso cama de pollo –siguiendo las prácticas de los productores locales- como fuente de carbono y nutrientes, sobre las propiedades físico-químicas del suelo, bajo un cultivo hortícola.

Materiales y Métodos

Se trabajó sobre un ensayo experimental ubicado en el campo experimental de Santa Catalina, Partido de Lomas de Zamora, Provincia de Buenos Aires. El área presenta un suelo de textura fina, moderadamente bien drenado, con relieve normal y una pendiente media del 1%. La reacción en todo el perfil es de neutra a ligeramente ácida y presenta moderados rasgos de hidromorfismo en el horizonte B. El clima es templado húmedo, el régimen de precipitaciones es isohigro y la precipitación media anual es de 1000 mm. Se evaluaron nueve unidades experimentales las cuales fueron asignadas a alguno de los siguientes tratamientos, T- cultivo hortícola sin aplicación de fertilizantes químicos ni orgánicos; FQ- cultivo hortícola con aplicación de fertilizante inorgánico granulado (YaraMila Hydrocomplex NPK 12-4,8-15); CP- cultivo hortícola con aplicación de cama de pollo.

El laboreo de suelo se realizó con equipo Motocultivador Husqvarna Tr430 Rotovator Autopropulsado con un ancho de labor de 0,43 m. La cama de pollo se obtuvo de un productor avícola de la zona. El traslado de la misma se realizó según la norma de saneamiento e inocuidad del SENASA. Siguiendo las prácticas empleadas por los productores hortícolas de la zona, se aplicó a la cama de pollo un proceso de decaimiento estático y sin riego por un periodo de 6 meses luego del cual fue incorporado al suelo. El cultivo de lechuga (*Lactuca sativa* L.) fue el seleccionado para aplicar sobre cada unidad experimental dada su capacidad como indicador de fitotoxicidad y fertilidad (Locoli, 2019).

La temperatura media registrada durante el ensayo fue 11 °C (mínima media 6,5 °C y máxima media 17 °C) y las precipitaciones sumaron un total de 160,2 mm³ (<http://siga2.inta.gov.ar>). Al momento de cosecha se tomó una muestra de suelo compuesta de ocho submuestras de 0-10 cm de profundidad en cada unidad experimental. Las muestras se tamizaron con malla de 2 mm y como parte de la caracterización se determinó pH actual, conductividad eléctrica (CE), carbono orgánico total (COT), N total (NT) y P extractable (PE). Paralelamente se tamizó con mallas de 105 y 53 µm para separar el suelo en tres fracciones: gruesa (>105 µm), media (<105 y >53 µm) y fina (<53 µm) y así determinar CO y PE asociados a estas fracciones. Las variables edáficas fueron determinadas según las siguientes técnicas: pH actual (potenciometría en dilución 1:2,5 en agua), CE (conductimetría en dilución 1:2,5 en agua), CO por Walkley y Black (Jackson, 1976), Pext por Bray y Kurtz, según la técnica descrita por la Norma IRAM-SAGyP 29570-1 (2010) y Ntot por Kjeldhal, según la metodología descrita por SAML (2004). Los efectos de los sistemas de fertilización sobre cada una de las variables medidas se evaluaron estadísticamente con un análisis de varianza utilizando el programa estadístico GraphPad Prism Versión 5. Las medias significativamente diferentes se separaron usando test de Bonferroni ($p < 0,05$).

Resultados

Los resultados del presente trabajo muestran que los tratamientos aplicados sobre el cultivo hortícola influyen sobre la respuesta de algunas de las variables evaluadas, entre las que se incluyen el pH, la CE, el NT y el PE (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades químicas del suelo de 0-10 cm

	pH (1:2,5)		CE (mS · cm ⁻¹)		COT (%)		NT (%)		PE (mg · kg ⁻¹)	
	Media	SEM	Media	SEM	Media	SEM	Media	SEM	Media	SEM
INICIAL	6,06	0,04	0,12	0,00	2,07	0,02	0,22	0,00	40	9
T	6,25a	0,05	0,06a	0,00	1,84a	0,03	0,20a	0,00	75a	27
FQ	5,56b	0,06	0,22b	0,03	1,75a	0,09	0,21a	0,01	80a	22
CP	6,59c	0,05	0,20b	0,02	2,05a	0,10	0,26b	0,01	258b	33

Referencias: testigo (T), fertilización química (FQ), cama de pollo (CP), pH en agua (pH), conductividad eléctrica en agua (CE), carbono oxidable total (COT), nitrógeno total (NT), fósforo extractable (PE), error estándar de la media (SEM). Diferentes letras indican diferencias significativas entre los tratamientos de acuerdo a los análisis *a posteriori* de Bonferroni ($p < 0,05$). La fila titulada INICIAL presenta la caracterización del suelo del ensayo previo a la siembra y fertilización.

Con respecto al pH, ambos tipos de fertilización presentaron diferencias con respecto a la situación T. Siendo 6,25 el pH de las parcelas T, se observó un pH de 5,56 en las parcelas incluidas dentro del tratamiento FQ y de 6,59 en aquellas incluidas en CP. Tanto la acidificación del suelo como consecuencia del uso de fertilizantes químicos nitrogenados, como su alcalinización luego de la aplicación de cama de pollo, han sido ampliamente reportados previamente (Cai, 2015; Paladino, 2018; Cuellas, 2017). En nuestro sitio particular de estudio, el aumento en el pH representa una

mejora en la aptitud del suelo para el cultivo de lechuga, siendo el rango óptimo de pH para esta hortaliza de 6,8 a 7,4 (Di Benedetto, 2005).

En comparación con la situación T, la CE se vio aumentada tanto en FQ como en CP. El mayor nivel de CE observado fue de $0,22 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ correspondiente al tratamiento FQ. A pesar de superar por más de tres veces la CE de T, aún se encuentra muy por debajo de aquellos valores que interfieren con el desarrollo y el rendimiento del cultivo de lechuga (Maas, 1994).

El COT no presenta, luego del primer ciclo de fertilización y cosecha, diferencias significativas entre las tres situaciones evaluadas. Sin embargo, comienza a verse una tendencia de mayor COT en las parcelas que reciben el material orgánico, con respecto a T y FQ. Asimismo, el porcentaje de COT de las parcelas CP es similar al valor obtenido en la caracterización inicial mientras que en T y FQ empieza a ser menor. Con el seguimiento de las parcelas en el tiempo podrá evaluarse si esta tendencia se acentúa luego de sucesivos ciclos de cultivo.

Por otro lado, ambos nutrientes evaluados (NT y PE) aumentaron significativamente en las parcelas de CP tanto en comparación con T como FQ. El efecto más importante fue sobre el PE que resultó tres veces mayor en estas parcelas que en los otros dos tratamientos, alcanzando un promedio de $258 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de suelo. En suelos del Gran La Plata, utilizados con fines hortícolas por 20 años, Andreau (2012) reportó niveles extremos de PE de hasta $830 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de suelo. Estos valores superan ampliamente la necesidad de los cultivos hortícolas y, a pesar de la baja movilidad del fósforo, representan un riesgo de contaminación de acuíferos y eutrofización de cuerpos de agua superficiales (Echeverría y García 2014). Cabe destacar que la modificación de los ciclos biogeoquímicos del nitrógeno y el fósforo como consecuencia de la actividad humana es considerada uno de los cuatro límites planetarios que ya han sido superados –junto con integridad de la biosfera, cambio del uso de la tierra y cambio climático– y requieren de acción inmediata (Steffen et al., 2015).

Para comprender mejor las dinámicas del carbono y el fósforo en el suelo se llevó a cabo su fraccionamiento según tres tamaños de partícula y se evaluaron los niveles de estas variables en los tres tratamientos. Como muestra la Figura 1, solo se observaron variaciones, entre tratamientos, en los contenidos de CO y PE asociados a la fracción fina. Con respecto al CO, las parcelas fertilizadas con cama de pollo presentaron niveles significativamente mayores de carbono asociado a la fracción fina que aquellas pertenecientes a las situaciones T y FQ. Con respecto al PE, los niveles registrados en la fracción fina de CP alcanzaron valores superiores al triple de lo observado en los demás tratamientos, al igual que ocurrió en relación al PE total.

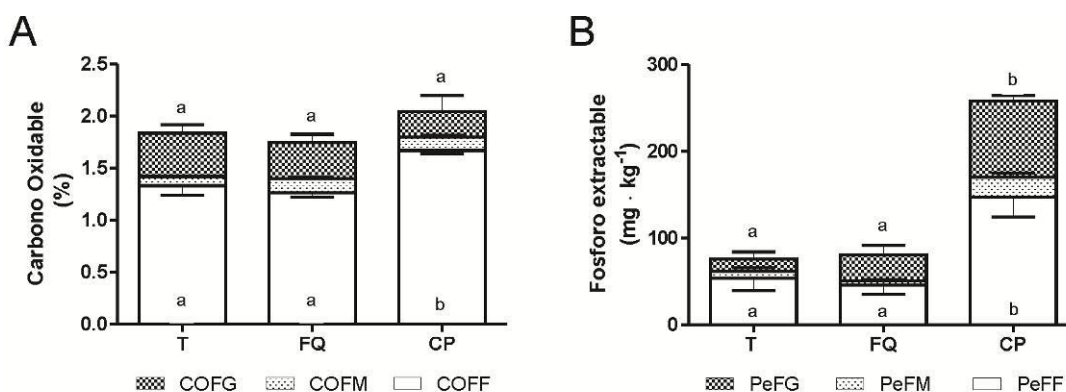


Figura 1. Distribución del carbono oxidable (CO) y del fósforo extractable (Pe) entre las fracciones, gruesa (FG), media (FM) y fina (FF), del suelo. Diferentes letras dentro o sobre las columnas indican diferencias significativas entre los tratamientos con respecto a la fracción fina o al total, respectivamente, de acuerdo a los análisis *a posteriori* de Bonferroni ($p < 0,05$).

Conclusiones

El uso de fertilizante químico permite conservar los niveles iniciales de NT y PE, sin embargo se empieza a observar una tendencia de pérdida de COT luego de la primera cosecha de lechuga. Por otro lado el esquema de aplicación de abono de cama de pollo utilizado, no es sostenible en el tiempo ya que a pesar de compensar la pérdida de CO y NT, eleva los niveles de PE a valores extremos, luego de una aplicación única. De todas maneras, dado el esquema



anual de aplicación de cama de pollo es necesario continuar con la evaluación del ensayo para determinar el balance de nutrientes al completar el año.

Dado que la cama de pollo es la base de las enmiendas orgánicas aplicadas por los productores hortícolas, incluso aquellos en transición a la agroecología, es de suma importancia diseñar conjuntamente con técnicos y productores, prácticas que permitan la devolución de los nutrientes extraídos por los cultivos sin generar sobre-fertilización con P o desbalances del pH y la CE.

Bibliografía

- Andreau R., Gelati P., Provaza M.** 2012 Degradación física y química de dos suelos del cordón hortícola platense. Alternativas de tratamiento. Ciencia del suelo 30(2):107–117
- Cai Z., Wang B., Xu M.** 2015. Intensified soil acidification from chemical N fertilization and prevention by manure in an 18-year field experiment in the red soil of southern China. J Soils Sediments 15(2): 260-270.
- Cameron, K.C., Di, H.J., and McLaren R.G.** 1997. Is soil appropriate dumping ground for our wastes? Australian Journal of Soil 35:995-1035.
- Crespo D., Beily M.E., Torti J.** 2013. Impacto de la producción intensiva de aves sobre algunas propiedades del suelo y la calidad del agua subterránea. Acta de la XXXVI Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente 1:01-07.
- Cuellas M.V.** 2017. Horticultura Periurbana: Análisis de la fertilidad de los suelos en invernaderos. Chilean J Agric Anim Sci ex Agro-Ciencia 33(2):163–173.
- Di Benedetto A.** 2005. Manejo de Cultivos Hortícolas: bases ecofisiológicas y tecnológicas. Cap. 2. Orientación Gráfica Editora S.R.L.
- Echeverría, H.E. y García, F.O.** 2014. Fertilidad de Suelos y Fertilización de Cultivos. 2da Edición. Bs. As. Ediciones INTA. Capítulo 34 pp 871:897
- Fernández Lozano, J.** 2012. La producción de hortalizas en Argentina. Corporación del Mercado Central de Bs. As. http://www.mercadocentral.gob.ar/zip tecnicas/la_produccion_de_hortalizas_en_argentina.pdf.
- Gange, J. M.** 2014. Resultados analíticos de cama de pollo con diferentes condiciones y manejos del Departamento Uruguay y Colón. 2014. Profam Uruguay. INTA AER Uruguay.
- Gómez C., Mediavilla M.C. y Pineda C.** 2013. Organizaciones de productores Bolivianos en el Cinturón Hortícola Platense y el desafío de alcanzar un modelo de producción cada vez más inclusivo y sustentable. Capítulo 11 en Migrantes bolivianos en el periurbano bonaerense. Memorias, producciones, políticas, trabajo, tecnología, organizaciones. Coordinadora: María Carolina Feito. Ediciones INTA.
- INTA AMBA.** 2012 “Agricultura Urbana y Periurbana en el área Metropolitana de Buenos Aires”. Estación Experimental Agropecuaria Área Metropolitana de Buenos Aires- Ediciones INTA.
- Iocoli G.A., Zabaloy M.C., Pasdevicelli G.** 2019. Use of biogas digestates obtained by anaerobic digestion and co-digestion as fertilizers: Characterization, soil biological activity and growth dynamic of Lactuca sativa L. Science of the Total Environment 647:11–19
- Jackson, M.L.** 1976. Análisis químicos de suelo. Ediciones OMEGA, S.A. Casanova 220 Barcelona Tercera Edición.
- NORMA IRAM- SAGyP 29570-1.2010.** Norma Argentina. Calidad ambiental y calidad de suelo. Determinaciones de fósforo extraíble de los suelos. 1era edición. 20 pp.
- Maas E.V.** 1994. Testing crops for salinity tolerance. Salinity laboratory U.S.A USDA-ARS, Riverside, 234–247
- Paladino I.R., Sokolowski A.C., Irigoin J.** 2018. Soil properties evaluation in horticultural farms of Florencio Varela, Buenos Aires, Argentina. Environ Earth Sci 77:411.
- Pain B.F.** 2000. Control and utilization of livestock manures. p. 343-364. In Hopkins, A. (ed.) Grass: its production and utilization. 3rd ed. British Grassland Society. Blackwell Science Ltd., Oxford, UK.
- SAMLA.** 2004. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación de la Nación Argentina. Dirección de Producción Agrícola. Sistema de Apoyo Metodológico a los Laboratorios de Análisis de Suelos Agua, Vegetales y Enmiendas Orgánicas. Buenos Aires, Argentina. 120 pp.
- Steffenet W., Richardson K., Rockström J.** 2015. Planetary Boundaries: Guiding Human Development on a Changing Planet. Science 347(6223): 1259855.



ANÁLISIS DE LA METEORIZACIÓN QUÍMICA Y PROVENIENCIA EN LATERITAS SUBTROPICALES DE MISIONES

PROBING INTO THE NATURE OF CHEMICAL WEATHERING AND PROVENANCE IN MISIONES SUBTROPICAL LATERITES

Campodonico, Verena A.¹; Pasquini, Andrea I.^{1,2}; Lecomte, Karina L.^{1,2}; García M. Gabriela^{1,2};
Depetris, Pedro J.³

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Universidad Nacional de Córdoba (UNC). Avenida Vélez Sarsfield 1611, X5016CGA CORDOBA, ARGENTINA, ²FCEfYN, UNC, Avenida Vélez Sarsfield 1611, X5016CGA CORDOBA, ARGENTINA, ³Academia Nacional de Ciencias, Avenida Vélez Sarsfield 249, X5000WAA CORDOBA, ARGENTINA

vcampodonico@unc.edu.ar

Abstract

Subtropical laterites in Misiones province cover the Jurassic-Cretaceous Serra Geral basalts. Two hypotheses have been proposed to explain the origin of these laterites. The autochthonous theory states that these deposits result from chemical weathering of the underlying tholeiitic basalts. However, during the last decade, an allochthonous "tropical loess" model was proposed. A lateritic profile (~2 m thick, 26°9'58"S - 54°35'3"W) was analyzed in order to constrain the nature of weathering processes and the provenance of the lateritic layer. Different alteration indices showed the extreme leaching of the basaltic bedrock. The index of lateritization (IOL = 35-50) and the accompanying SAF ternary plot (SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃), indicate an increasing weathering trend towards the profiles' top, reflecting the modest loss of SiO₂ (relative to Al₂O₃ and Fe₂O₃) during kaolinitization. The geochemical approach used in this work clearly relates the analyzed laterites to the underlying tholeiitic basalts, supporting the autochthonous origin theory.

Keywords: tropical/subtropical weathering, weathering indices, Serra Geral Fm., lateritic sources.

Introduction

Laterites are widely distributed worldwide in the tropical/subtropical belt between 20°N and 28°S. These red or yellowish-red materials, where all mobile elements have been removed, are relatively enriched in iron and aluminum oxides, and are developed over iron-containing parent rocks, such as basalts. In South America's Paraná Basin, laterites blanket the Serra Geral basalts, which are among the largest known volcanic features in the world and they are dominant in Misiones province. A subtropical humid climate characterizes the region, with a lack of a dry season; mean annual temperature is ~21°C. Mean annual rainfall reaches ~1700 mm in the south of Misiones province and increases up to ~2000 mm in the north (Morrás et al., 2009).

The origin of the laterites of Misiones was traditionally ascribed to the intense chemical weathering of the tholeiitic basalts. However, during the last decades, a heterodox origin was also suggested for these laterites, as well as for those of SE Brazil, E Paraguay, N Uruguay and the lowlands of Bolivia. In this sense, Iriondo and Kröhlting (1997; 2007) defined the allochthonous "tropical loess" model. These authors argued, based on grain-size and mineralogy, that the tropical loess was generated by the accumulation of silt-sized particles and aggregates mainly deflated from the alluvial plains of Paraná, Paraguay and Uruguay rivers during the Last Glacial Maximum. They proposed that after the dust accumulation, a savanna environment was established in the region, promoting the mobilization and percolation of iron, forming concretions of iron sesquioxides. Conversely, Morrás et al. (2009) argued on behalf of the autochthonous origin of Misiones' laterites, using different analytical techniques and discussing in particular the presence of gravelly levels named "stone lines". They described two types of stone lines in Misiones' lateritic profiles. One was defined as ferruginous nodular horizons, mainly composed of iron nodules (hematitic, goethitic and intermediate nodules), resulting from in situ weathering and glaebulization processes of the underlying basalt. The second type is composed of siliceous horizons, interpreted as the in situ relicts of pre-existing

quartz veins in the basalt. These stone lines were previously interpreted by Iriondo and Kröhling (2007) as an allochthonous feature that suggests an unconformity that would reveal aridization that promoted erosion and sedimentary processes during the Last Glacial Maximum and the Holocene. The aims of this work are: 1) to assess the intensity of weathering processes in this subtropical region; and 2) to add substantial evidence to constrain the origin of Misiones' laterites.

Materials and Methods

A ~2 m thick lateritic weathering profile located ~60 km south of Puerto Iguazú (Misiones province, 26°9'58"S - 54°35'3"W) was sampled for geochemical analyses. In this region, the lateritic layer is several meters thick, but complete profiles that include exposed fresh and the whole sequence of lateritic layer are rarely found. The analyzed samples, from the base to the top of the profile are: MIS-05, MIS-04, MIS-03, MIS-02 and MIS-01 (Table 1). Major oxides and trace elements were determined by ICP-OES and ICP-MS. The Chemical Index of Alteration (CIA; Nesbitt and Young, 1982), the Mafic Index of Alteration (MIA; Babechuk et al., 2014), and the Index of Lateritization (IOL; Babechuk et al., 2014) were calculated for the lateritic profile and Serra Geral basalts.

Results

Most igneous rocks have CIA values that range between 35 and 50, and mafic rocks exhibit the lowest values (Babechuk et al., 2014). Similar to other basalts, the basaltic bedrock (MIS-05) shows a CIA of ~37 (Table 1). The CIAs increase from the bedrock to the top of the profile, reaching the most altered laterite sample (MIS-01) a value of ~99. The high CIAs observed in the uppermost samples MIS-02 and MIS-01 indicate that mobile elements were removed almost completely from these layers. In most cases, the MIA values are close to the CIAs (Table 1), and both indices are significantly correlated ($r^2 = 0.98$, $p < 0.001$) in the lateritic profile, evidencing the similar bulk weathering behavior of Mg, Ca and Na. The intermediate level (MIS-03) exhibits the largest difference between both indices (Table 1), which could indicate a slightly different behavior of Mg compared to Ca and Na during clay formation in the intermediate weathering stages, as it was suggested by Babechuk et al. (2014).

Table 1. Weathering indices of the studied lateritic profile. Data of Serra Geral basalts are also included: Basalt¹ from Rocha Junior et al. (2013; n = 10) and Basalt² from Peate and Hawkesworth (1996; n = 26).

	Lateritic profile					Serra Geral basalts	
	MIS-05	MIS-04	MIS-03	MIS-02	MIS-01	Basalt ¹	Basalt ²
CIA	37.5	47.9	69.6	98.8	99.9	38.3	38.5
MIA	37.4	45.7	61.1	96.0	99.0	40.5	38.7
IOL	35.2	37.0	43.7	52.0	55.0	36.2	34.1

Since the dominant process occurring during lateritization is desilication, the IOL index, which includes the Si, was calculated in the lateritic profile, and the SAF ternary diagram that accompanies this index is shown in Figure 1A. The limit of kaolinitization for the basalts of Misiones, calculated from sample MIS-05 is 44.3% SiO₂ and in terms of IOL it occurs at an IOL = 55.7. The IOL values calculated for the lateritic profile range between 35 and 55 (Table 1), with an increasing trend towards the top of the profile, consistent with the modest SiO₂ loss, relative to Al₂O₃ and Fe₂O₃ during kaolinitization (Babechuk et al., 2014). In this sense, all laterite samples plot within the field of kaolinitization, and a trend of increasing weathering is observed from the base to the top of the profile. Besides, the uppermost sample of the profile (MIS-01) plots close to the boundary of the weak lateritization field.

Several compositional diagrams have been proposed in the literature to identify the sources of sediments and sedimentary rocks (e.g., Roser and Korsch, 1986), as well as to constrain the provenance of dust, soils and loess-paleosol sequences (e.g., Babeesh et al., 2017). Plots

involving trace elements have proven to be more useful to identify the sources (e.g., Campodonico et al., 2016). Figure 1B and C show the La-Th-Sc triangles for the laterite samples. Loess from Argentina, suspended sediments from the Middle Paraná and Uruguay rivers, and Serra Geral basalts from Brazil are included for comparison. The laterite samples and the Serra Geral basalts plot in the oceanic island arc field, whereas the loess samples and the suspended sediments cluster around the field of continental arc, which encompasses a wide compositional range of igneous rocks (i.e., from granitic to basaltic, Fig. 1B). Figure 1C shows that laterite samples, the Serra Geral basalts and the Uruguay River suspended sediments preserve the signature of metabasic sources, whereas the loess and Middle Paraná River suspended load reflect a mixed origin. This evidences that the particulate matter from the Middle Paraná River does not preserve a tholeiitic signature and is mainly supplied by the Andean tributaries (i.e., Bermejo and Pilcomayo rivers; Campodonico et al., 2016).

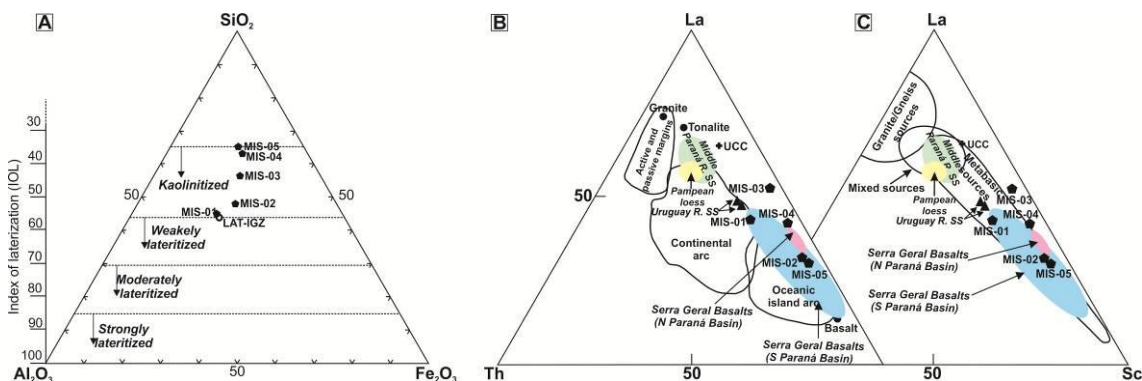


Figure 1. A) SAF ternary diagram for the lateritic profile. B) and C) La-Th-Sc ternary diagrams illustrating the tectonic setting composition and sources of the lateritic profile. Compositional fields of Pampean loess (Gallet et al., 1998; Nicolli et al., 2010; Borgnino et al., 2013; Pasquini et al., 2017); Serra Geral basalts of the South (Peate and Hawkesworth, 1996) and North (Rocha-Júnior et al., 2013) portions of Paraná Basin; and Middle Paraná (Campodonico et al., 2016) and Uruguay (Depetris and Pasquini, 2007) rivers suspended sediments (SS) are included for comparison.

Figure 2 shows the bivariate diagram MIA vs. ICV, where the lines of the theoretical evolution of Serra Geral basalts and a mean Andean andesite (<http://www.geokem.com>) are also included. The lowermost (MIS-05 and MIS-04) and the intermediate (MIS-03) laterite samples plot over the Serra Geral basalts line, whereas the uppermost samples (MIS-02 and MIS-01) exhibit a higher degree of chemical weathering. Likewise, the suspended sediments of the Uruguay River plot over the Serra Geral basalts line, reflecting the signature of its sources. Conversely, the Middle Paraná River suspended load and the Pampean loess cluster around the theoretical Andean andesite evolution line, indicating that they preserve the weathering imprint of their source.

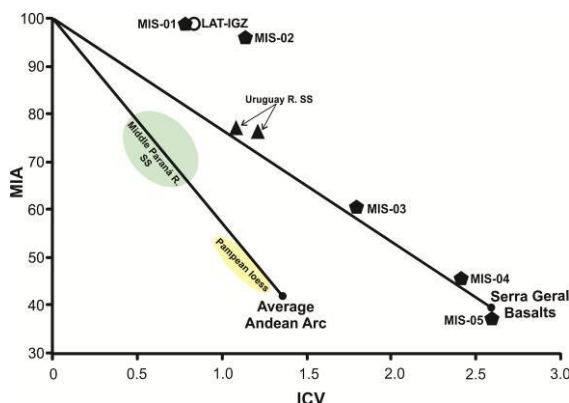


Figure 2. MIA vs. ICV plot for samples of the lateritic profile. The theoretical evolution of the Serra Geral basalts (mean composition from Peate and Hawkesworth, 1996 and Rocha-Júnior et al., 2013) and the Andesitic Andean Arc (AAA, <http://www.geokem.com>) are also included. Suspended sediments from Paraná and Uruguay rivers, as well as Pampean loess are plotted for comparison (references in Fig. 1).



Conclusions

Geochemical data of a subtropical lateritic profile in Misiones province was used to establish the intensity of weathering processes, as well as to constrain the origin of such laterites. Weathering indices (i.e., CIA, ICV, MIA) confirm the progressive chemical alteration of the basaltic bedrock towards the top of the profile. The index of lateritization (IOL) and the accompanying SAF ternary plot indicate that the trend of increasing weathering from the base to the top of the lateritic profile (IOL values from 35 to 55) is consistent with the modest loss of SiO_2 (relative to Al_2O_3 and Fe_2O_3) during kaolinitization. Geochemical tools (i.e., compositional diagrams, bivariate plot MIA vs. ICV) clearly associate the analyzed laterites with the underlying tholeiitic basalts. The laterites do not preserve an Andean signature as the Middle Paraná River suspended sediments do. Paraná's alluvial plain was pointed out as the source area of the deflated sediments in the tropical loess hypothesis. Thus, data presented in this study supports further the autochthonous origin, contesting the theory that such laterites result from the extreme chemical weathering of tropical loess.

References

- Babechuk, M.G., Widdowson, M., Kamber B.S.** 2014. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India. *Chemical Geology* 363: 56–75.
- Babeesh, C., Achyuthan, H., Jaiswal, M.** 2017. Late Quaternary loess-like paleosols and pedocomplexes, geochemistry, provenance and source area weathering, Manasbal, Kashmir Valley, India. *Geomorphology* 284: 191-205.
- Borgnino, L., Garcia, M.G., Bia, G.** 2013. Mechanisms of fluoride release in sediments of Argentina's central region. *Science of the Total Environment* 443: 245-255.
- Campodonico, V.A., García, M.G., Pasquini, A.I.** 2016. The geochemical signature of suspended sediments in the Paraná River basin: Implications for provenance, weathering and sedimentary recycling. *Catena* 143: 201-214.
- Depetris, P.J., Pasquini, A.I.** 2007. The geochemistry of the Paraná River: An overview. In: Iriondo, M.H., Paggi, J.C., Parma, M.J. (Eds.). *The Middle Paraná River: Limnology of a Subtropical Wetland*. Springer, New York, pp. 143-174.
- Floyd, P.A., Leveridge, B.E.** 1987. Tectonic environment of Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *Journal of the Geological Society* 144: 531-542.
- Gallet, S., Jahn, B., Lanoë, B.** 1998. Loess geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust. *Earth and Planetary Science Letters* 156: 157-172.
- Iriondo M.H., Kröhling, D.M.**, 1997. The tropical loess. In: Zisheng A., Weijian, Z. (Eds.). *Quaternary Geology. Proc. 30th Intl. Geological Congress*, VSP International Science Publishers, Beijing, pp. 61-77.
- Iriondo, M.H., Kröhling, D.M.**, 2007. Non-classical types of loess. *Sedimentary Geology* 202: 352-368.
- Morrás, H., Moretti, L., Piccolo, G.** 2009. Genesis of subtropical soils with stony horizons in NE Argentina: Autochthony and polygenesis. *Quaternary International* 196: 137-159.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M.**, 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 299: 715-717.
- Nicolli, H., Bundschuh, J., Garcia, J.** 2010. Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwaters from loess-type sediments in arid/semi-arid dry climates - Evidence from the Chaco-Pampean plain (Argentina). *Water Research* 44: 5589-5604.
- Pasquini, A.I., Campodonico, V.A., Rouzaut, S.** 2017. Geochemistry of a soil catena developed from loess deposits in a semiarid environment, Sierra Chica de Córdoba, central Argentina. *Geoderma* 295: 53-68.
- Peate, D., Hawkesworth, C.**, 1996. Lithospheric to asthenospheric transition in Low-Ti flood basalts from southern Paraná & Brazil. *Chemical Geology* 127: 1-24.
- Rocha-Júnior, E.R., Marques, L.S., Babinski, M.** 2013. Sr-Nd-Pb isotopic constraints on the nature of the mantle sources involved in the genesis of the high-Ti tholeiites from northern Paraná Continental Flood Basalts (Brazil). *Journal of South American Earth Sciences* 46: 9-25.

BIODISPONIBILIDAD DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SUELOS DEL MARGEN DEL ARROYO MORÓN, PROV. DE BUENOS AIRES

BIOAVAILABILITY OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN SOILS OF THE BANKS OF THE MORÓN STREAM, BUENOS AIRES PROVINCE

Pacheco Rudz, Erika O.¹; Kucher, Hernán¹; Torri, Silvana I.¹ Bertini, Liliana M.²

¹Universidad de Buenos Aires, Facultad de Agronomía, ²Instituto Tecnológico de Buenos Aires

eripacheco@agro.uba.ar

Resumen

El objetivo de este trabajo fue evaluar la biodisponibilidad de ciertos elementos potencialmente tóxicos (EPT) en los suelos aledaños en un tramo rectificado del arroyo Morón. Para ello se llevó a cabo un muestreo de la llanura de inundación del cauce y del dique artificial contiguo. Se realizó un fraccionamiento secuencial para los EPT (Cu, Zn, Cr, Ni, Cd y Pb) y se midió el pH y la conductividad eléctrica de las muestras. Se observó que dichos elementos se encontraron mayormente asociados a la fracción inorgánica por lo que su disponibilidad es baja. En la llanura de inundación se encontraron valores bajos de Cu y Zn, mientras que la concentración de Cd, Cr, Ni y Pb se incrementó, con respecto a las muestras del área del dique; atribuyendo estas diferencias a los cambios en la concentración de los EPT estudiados en el cuerpo de agua a partir de la rectificación del arroyo.

Palabras clave: fraccionamiento secuencial, EPT, suelo, rectificación.

Introducción

La creciente expansión demográfica de las zonas urbanas trae aparejado una serie de problemáticas sociales, ambientales y sanitarias. Entre ellas, el aumento de la superficie impermeabilizada, producto de los nuevos asentamientos, genera menos infiltración del agua de lluvia. Esto incrementa el escurrimiento superficial hacia los cursos de agua cercanos, aumentando su caudal. En el caso del arroyo Morón, los desbordes continuos llevaron a la rectificación, ensanche y limpieza del arroyo en sus 14 km de extensión y la construcción de cinco puentes, obras concluidas en 1929 (Municipio de Morón, 2017). En la década del '90 el arroyo fue rectificado nuevamente (Fig.1A), lo que implicó grandes movimientos de tierra y sedimentos, e incluso la introducción de suelos de relleno en sus márgenes, modificando el ambiente de la ribera.

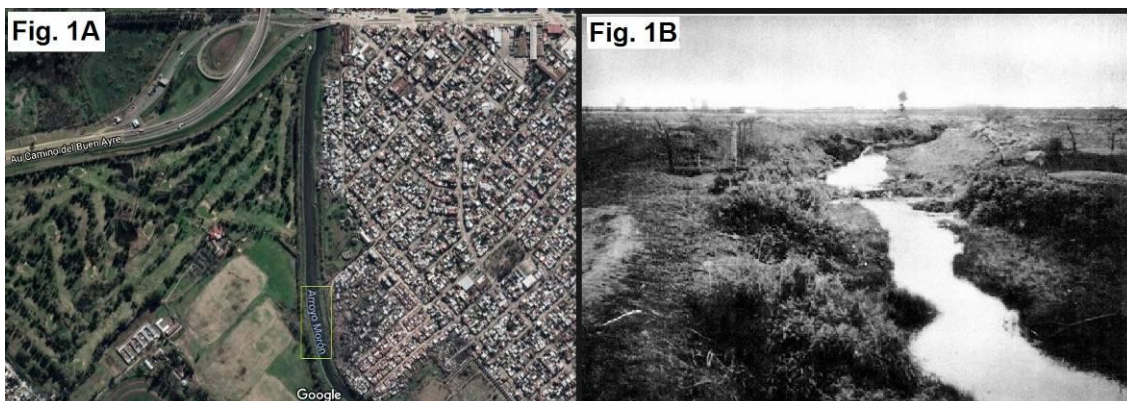


Fig. 1A. Imagen satelital de un tramo del arroyo Morón en la actualidad (Google Maps).

Fig. 1B. Fotografía del arroyo Morón antes de la rectificación. Fuente: Municipio de Morón

Este arroyo, cuyo curso de agua recorre el oeste del Gran Buenos Aires (Fig. 1B) presenta un alto grado de contaminación orgánica e inorgánica ocasionada por la descarga de efluentes industriales y domiciliarios. Aunque el arroyo es de bajo caudal, tiene una gran importancia, no sólo por recorrer un área de elevada concentración urbana e industrial, sino también por ser

responsable de gran parte de la contaminación del río Reconquista en el cual desemboca (de Cabo et al., 2000; Kuczynski, 2007).

La contaminación del suelo por EPT está fundamentalmente relacionada con diferentes tipos de actividades humanas. Una vez incorporados al suelo, los EPT se redistribuyen entre las distintas fracciones edáficas (Mendoza Magaña et al, 2017). En el caso del arroyo Morón, los EPT disueltos en el curso de agua (Kuczynski, 2007) se pueden trasladar a los suelos de la llanura de inundación, provocando su degradación química, afectando no sólo el funcionamiento del ecosistema, sino también la salud y la calidad de vida de las personas (Ratto et al., 2004).

Frente a la pérdida de servicios ecosistémicos del área (Garay, 2007), la restauración ecológica mediante la implantación de especies autóctonas resulta una alternativa atractiva. Sin embargo, ésta podría verse limitada por la contaminación inorgánica de los suelos. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue realizar una primera aproximación a las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos de los suelos aledaños del arroyo Morón y su disponibilidad para las plantas.

Materiales y Métodos

Se realizó un muestreo de suelos en dos sectores de la ribera del arroyo Morón, Partido de Tres de Febrero, Provincia de Buenos Aires. Se tomaron muestras compuestas del horizonte superficial de la llanura de inundación (L.I.) del cauce, y del dique artificial (D) (Fig.3). Todas las muestras se secaron al aire, tamizaron (<2mm) y homogeneizaron.

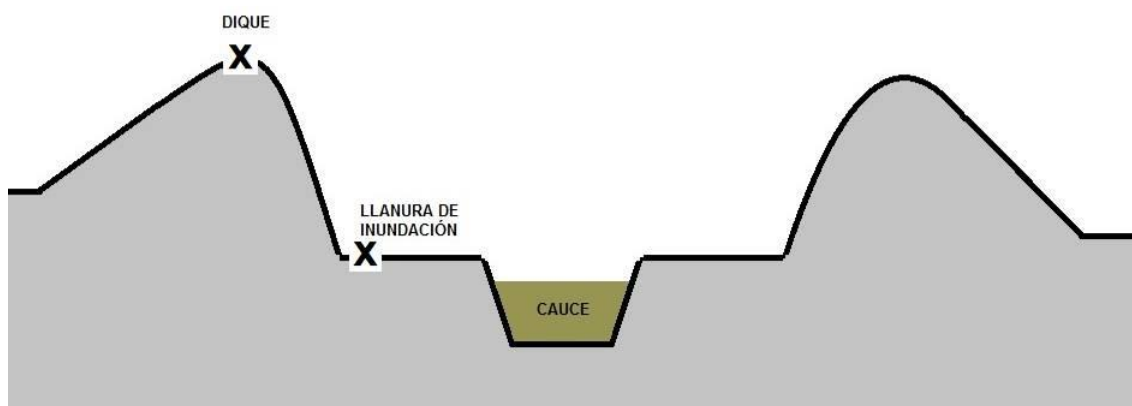


Fig. 3. Esquema transversal del cauce del arroyo Morón. En la figura se observa la posición de los sitios de muestreo (X) con respecto al cauce del río.

Sobre las muestras de suelo se realizó una extracción secuencial de acuerdo a la metodología propuesta por McGrath y Cegarra (1992), obteniéndose la fracción soluble e intercambiable, la fracción unida a la materia orgánica y la fracción precipitada (compuestos inorgánicos). Se llevaron a cabo tres repeticiones por tipo de suelo. Las concentraciones de seis EPT (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn) en las muestras se midieron mediante espectroscopia de absorción atómica con llama. Las determinaciones se realizaron en el Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA).

El fraccionamiento se realizó sobre cada suelo, utilizando tubos de centrifuga de 50 cm³ de polipropileno para minimizar pérdidas tal como se describe en el trabajo de Torri y Lavado (2008). Se obtuvieron las siguientes fracciones:

- i. INT: fracción soluble e intercambiable: las muestras se agitaron con 30 cm³ de CaCl₂ 0,1M por 16 hs en agitador de vaivén a temperatura ambiente. El tubo junto con su contenido se pesó y centrifugó a 4600g por 30 minutos. Finalmente se filtró el sobrenadante utilizando papel de filtro Whatman N° 42.
- ii. MO: fracción unida a materia orgánica: el residuo del paso anterior se extrajo con 30 cm³ de NaOH 0,5M por 16 hs, se centrifugó, filtró y pesó como se describió en "i".

iii. INOR: fracción unida a precipitados inorgánicos: el residuo remanente de la fracción anterior se extrajo con 30 cm³ de Na₂EDTA 0,05M por 1 hora, se centrifugó, filtró y pesó como se describió en "i".

Por otra parte, se determinó pH y conductividad eléctrica (Page, 1982), con una relación suelo:agua 1:2,5.

Resultados

A diferencia de los contaminantes orgánicos, los elementos potencialmente tóxicos no se degradan, acumulándose en el suelo (Torri y Lavado, 2008). Como se puede observar en la Tabla 1, la proporción de los elementos analizados en la fracción soluble e intercambiable es muy baja; estando los niveles para Cu, Cr y Ni, en ambos suelos, por debajo del límite de detección.

Tabla 1. Valores medios de concentración de metales en los distintos suelos (mg/kg materia seca)

	Elemento	L.I.	D
INT	Cu	< LOD *	< LOD *
	Zn	2,39	8,52
	Cr	< LOD *	< LOD *
	Ni	< LOD *	< LOD *
	Cd	0,26	0,17
	Pb	0,18	0,042
MO	Cu	58,18	65,58
	Zn	14,75	21,6
	Cr	7,013	0,68
	Ni	1,41	< LOD *
	Cd	0,099	< LOD *
	Pb	1,7	0,47
INOR	Cu	38,66	63,88
	Zn	191,92	351,24
	Cr	22,25	10,53
	Ni	4,7	1,46
	Cd	0,87	0,43
	Pb	60,48	48,65

*Valores por debajo del límite de detección

Al analizar la fracción unida a materia orgánica, el Cu presenta mayores valores con respecto a la fracción intercambiable para las muestras de ambos sectores estudiados. Basta *et al.* (2005) expone que el Cu forma complejos fuertemente enlazados con la MO, lo que explica los resultados observados.

El resto de los elementos se encuentra principalmente en la fracción inorgánica, con lo cual la disponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos es baja. En esta última fracción, las concentraciones de Cu y Zn presentan menores valores en el área de la llanura de inundación con respecto al área del dique artificial. Por el contrario, la concentración de Cr, Ni, Cd y Pb es mayor en la llanura de inundación comparada con la del dique. Estos resultados sugieren que las concentraciones de estos últimos EPT aumentaron en el arroyo Morón desde su rectificación, enriqueciendo a los suelos de la llanura de inundación. Por otro lado, la rectificación del arroyo removió la capa superficial del suelo de la llanura, con mayor concentración de Cu y Zn. Dado que ambos elementos son poco móviles en el perfil del suelo, junto con el menor aporte de ambos elementos en las aguas explicaría su menor concentración en todas las fracciones estudiadas de la llanura (Camilión et al, 1996; Wang et al, 2014)

Los valores de conductividad eléctrica obtenidos para las muestras tomadas en la llanura de inundación y el dique fueron de 1,43 (mS/cm) y 0,47 (mS/cm), respectivamente. La mayor conductividad eléctrica en la llanura de inundación estaría indicando un aporte de sales por parte del cauce. Esto podría explicarse, ya que en contraste, los suelos muestreados en el dique al encontrarse en una zona de mayor altura y expuestos a lluvias frecuentes, pudieron haber sufrido un proceso de lavado de sales.



Los valores de pH medidos fueron de 7,42 para la llanura de inundación y 7,26 para el dique.

.Conclusiones

Tal como se esperaba, hubo una diferencia en la concentración de EPT entre las muestras de suelo de la llanura de inundación y del dique. La actual concentración de EPT en el dique demuestra que los sedimentos del mismo arroyo removidos y utilizados para su construcción en los años 90' ya estaban contaminados. Por otro lado, la llanura de inundación está sujeta a las periódicas crecidas del arroyo, las cuales determinan el contenido de EPT en el presente.

La mayor proporción de los EPT analizados se encontraron en formas inorgánicas, de baja biodisponibilidad. Por lo tanto, la implantación de especies vegetales con el fin de propulsar una restauración ecológica en el área resultaría potencialmente viable. Sin embargo, sería preciso efectuar ensayos con especies vegetales para evaluar la factibilidad de su adecuado crecimiento.

Bibliografía

- Basta N. T., Ryan J. A. y Chaney R. L.** 2005. Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concepts and metal bioavailability. *J. Environ. Qual.* (34): 49–63.
- De Cabo, L., Arreghini, S., Fabrizio, A., Rendina, A., Bargiela, M., Vella, R., y Bonetto, C.** 2000. Impact of the Morón stream on water quality of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina). *Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales nueva serie*, 2(2), 123-130.
- Garay, A.** 2007. Lineamientos estratégicos para el área metropolitana de Buenos Aires. Subsecretaría de urbanismo y vivienda de la provincia de Buenos Aires.
- Kuczynski, D.** 2007. Contribución al conocimiento del arroyo Morón (Argentina): aspectos físicos y químicos. *Revista en Ciencias Empresariales y Ambientales*, 4, 209-227.
- McGrath, S.P. y Cegarra, J.** 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *Journal of Soil Science*, 43(2), 313-321.
- Mendoza Magaña, L.M., Rivas, J.R. y Villalobos Alfaro, K.L.,** 2017. Determinación de metales pesados cadmio, níquel, plomo y zinc en la zona de influencia del relleno sanitario de Sonsonate, El Salvador. Universidad de El salvador. Facultad de Ingeniería y Arquitectura.
- Municipio de Morón.** 2017. Síntesis Histórica del Partido de Morón. Instituto y Archivo Historico.
- Page, A.L.** 1982. Methods of soil analysis. Chemical and microbiological properties. 2º ed. (Part 2), in the series Agronomy. American Society of Agronomy, Inc. SSSA, Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, USA, 1159 pp.
- Ratto, S., Marceca, E., Moscatelli, G., Abbruzese, D., Bardi, H., Bossi, M., Bres, P., Cordón, G., Di Nano, M. P., Murrini, L., Potarsky, K. y Williams, F.** 2004. Evaluación de la contaminación orgánica e inorgánica en un suelo aluvial de la costa del Riachuelo, Buenos Aires, Argentina. *Ecología austral*, 14(2), 179-190.
- Torri, S. I. y Lavado, R.** 2008. Dynamics of Cd, Cu and Pb added to soil through different kinds of sewage sludge. *Waste Management (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands)*, 28: 821-832.
- Camilión M, Hurtado M, Roca A, da Silva M** 1996. Niveles de Cu, Pb y Zn en Molisoles, Alfisoles y Vertisoles platenses, Pcia de Buenos Aires, Argentina. XIII Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, published in CD-ROM, Aguas de Lindoia
- Wang L, Lu X, Li L, Ren C, Luo D, Chen J.** 2014. Content, speciation and pollution assessment of Cu, Pb and Zn in soil around the lead-zinc smelting plant of Baoji, NW China. *Environ Earth Sci* DOI 10.1007/s12665-014-3777-5



HIDROQUIMICA E HIDRODINÁMICA ASOCIADA A LAS PRINCIPALES UNIDADES GEOMORFOLÓGICAS EN EL NORESTE DE LA PROVINCIA DEL CHUBUT

HYDROCHEMISTRY AND HYDRODYNAMICS ASSOCIATED TO THE MAIN GEOMORPHOLOGICAL UNITS IN NORTHEASTERN OF CHUBUT PROVINCE

Alvarez, María del Pilar^{1,2}; Funes, Daniela³ y Bouza, Pablo José¹

¹Instituto Patagónico para el estudio de los Ecosistemas Continentales, IPEEC-CONICET,
²Universidad Nacional de la Patagonia, Facultad de ciencias naturales y de la Salud, ³Centro de Investigaciones Geológicas, CIG-CONICET

alvarez@cenpat-conicet.gob.ar

Resumen

En el noreste de Chubut el clima es árido, el recurso hídrico superficial es escaso y el subterráneo en general salino. El objetivo del presente trabajo es identificar las diferentes facies químicas del agua subterránea y analizar la relación de las mismas con las características del suelo y la geomorfología. En aguas se monitorearon niveles piezométricos y determinaron elementos mayoritarios. En suelos se midieron contenidos de carbonatos pedogenéticos (CP) e índice de acumulación de arcillas (IAA). La hidrodinámica y la hidroquímica muestran una clara relación con las grandes unidades geomorfológicas y los suelos. En los sectores de terrazas dominan aguas salobres de tipo Cl-Na y Cl-SO₄-Na, y en el campo eólico de Península Valdés, aguas de baja salinidad de tipo Cl-HCO₃-Na. Se observó que tanto los CP como los IAA son, en el NE de Chubut, condicionantes de la recarga y los procesos salinizadores.

Palabras clave: Facies químicas, Agua subterránea, zonas áridas, Patagonia Extra Andina, Península Valdés.

Introducción

En zonas áridas, donde los cursos superficiales son escasos o inexistentes, el recurso hídrico subterráneo resulta la principal fuente de abastecimiento, no solo para consumo humano, sino también para el desarrollo de actividades tanto agropecuarias como industriales. Cada una de las actividades tienen diferentes requisitos respecto a la calidad del agua que necesita por lo cual el desarrollo productivo de una región queda condicionado al conocimiento, no solo de la cantidad, sino también de la calidad del recurso hídrico disponible. La geomorfología y los suelos cumplen un rol fundamental en la prospección del agua subterránea puesto que condicionan el fenómeno de recarga y muchos de los procesos que modifican la calidad química del agua. El objetivo del presente trabajo es identificar las diferentes facies químicas que dominan en una gran región Nordpatagónica árida y analizar la relación de las mismas con las características del suelo y la geomorfología a fin de dar elementos para la prospección del recurso hídrico subterráneo.

Área de estudio

El área de estudio comprende el sector NE de Chubut (Fig. 1), donde el clima es árido, la precipitación aumenta de 200 a 260 mm de O a E, la temperatura media anual es de 14 °C y la evapotranspiración potencial de 704 mm/año (Coronato et al. 2017). La recarga de la zona para los sectores donde la permeabilidad superficial es máxima ronda el 14,5 % y ocurre de manera esporádica, asociada a tormentas (Alvarez y Hernández 2017).

La geología aflorante está representada principalmente por rocas volcánicas ácidas de la Formación Marifil (Jurásico inferior a medio) y por las sedimentitas cenozoicas de las Formaciones Gaiman (Oligoceno, marino), Sarmiento (Oligoceno, continental) y Puerto Madryn (Mioceno superior, marino). Sobre las sedimentitas cenozoicas apoyan mediante una discordancia erosiva los depósitos fluviales correspondientes a las unidades geológicas

informales Rodados Patagónicos y Gravas Morgan (Plio-Pleistoceno) y a la Formación Bajo Simpson (Pleistoceno superior). Estas Unidades se componen de depósitos psefíticos y arenas que culminan en la zona costera en escarpas de erosión asociadas a bajadas aluviales litorales. Cubriendo parcialmente estas unidades se desarrollan depósitos cuaternarios coluviales, aluviales, eólicos, de bajos y lagunas, y marinos (Haller 1979 y Haller et al. 2005).

El subsuelo asociado al nivel acuífero estudiado está dominado por los sedimentos cenozoicos, siendo el sector continental dominado por las sedimentitas oligocenas, mientras que en la zona peninsular por los depósitos miocenos y en menor medida por la Formación Gaiman.

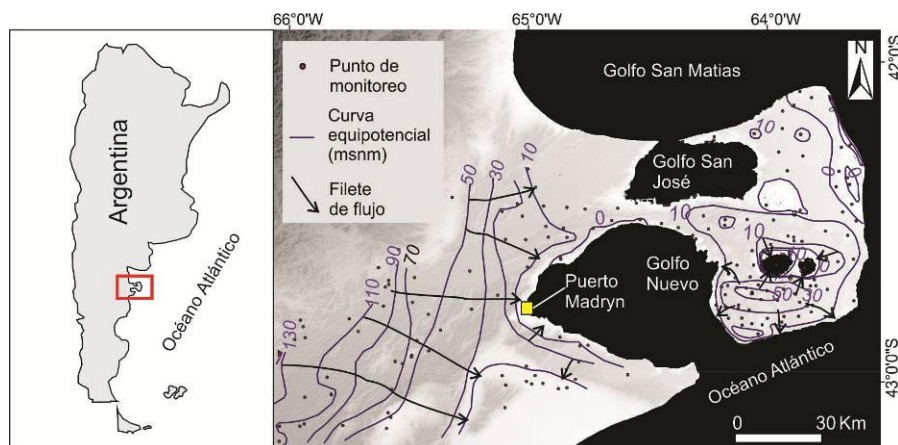


Figura 1. Mapa de ubicación y de flujo del agua subterránea del NO de Chubut

Metodología

Sobre la base de imágenes satelitales, modelos de elevación digital ALOS World 3D de 30 m de resolución, relevamiento de campo y síntesis de información de antecedente, se realizó un mapeo de las grandes unidades geomorfológicas. En canteras y calicatas se describieron perfiles de suelo y se extrajeron muestras de los horizontes pedológicos con el fin de determinar aquellas variables que condicionan la infiltración del agua en la zona vadosa. Las variables seleccionadas fueron porcentaje de carbonatos (método gravimétrico) y textura (método de la pipeta). Para cuantificar estos contenidos a lo largo del perfil, se determinaron los contenidos de carbonatos pedogenéticos (CP, gcm^{-2} ; Gile 1995) y el índice de acumulación de arcillas (gcm^{-1} , IAA, Levine y Ciolkosz, 1983). Asimismo, para realizar el mapa hidrodinámico se llevaron a cabo campañas de relevamiento de perforaciones donde se midieron los niveles piezométricos, los parámetros fisicoquímicos *in situ* y se tomaron muestras de aguas subterráneas para la determinación de los iones mayoritarios. Las determinaciones químicas se realizaron bajo normas APHA 1998. Los datos se analizaron espacialmente sobre la base de un Sistema de Información Geográfica y los diagramas químicos fueron realizados con el software Diagrammes.

Resultados y discusiones

Se definieron 4 asociaciones de terrazas (AT), siendo la 1 la topográficamente más elevada y la 4 la más baja (Tabla 1). A los fines de este estudio, el agrupamiento de distintos niveles de terraza, se realizó no solo en base a las propiedades intrínsecas que comparten sus depósitos (morfolometría, sedimentología, tipo de suelo, etc.), sino también debido a que los niveles acuíferos se encuentran a profundidades de entre 30 y 100 m, con lo cual resulta conveniente analizar unidades de mayor escala.

A grandes rasgos puede observarse que, excepto los bajos endorreicos, el resto de las unidades geomorfológicas presentan en superficie una litología que varía entre gravas y arenas estratificadas y predominantemente clasto sostén, lo que en principio favorecería la infiltración. No obstante, se reconocieron en el techo de los depósitos psefíticos grandes variaciones en los contenidos de CP e IAA, características que condicionarán el fenómeno de recarga puesto que tanto la acumulación de carbonatos como de arcillas disminuyen la permeabilidad de los sedimentos (Tabla 1).

Tabla 1: síntesis de las principales características de las unidades geomorfológicas

Unidad	Altitud máxima (m s.n.m.)	Litología superficial	Espesor mínimo (m)	Tipo de suelo	CP (gcm ⁻²)	IAA (gcm ⁻¹)
AT 1 (Rodados Patagónicos)	192	Gravas y matriz arenosa	5	Petrocalcids y Haplocalcids	806 a 404	3200
AT 2 (Gravas Morgan)	153	Gravas y matriz arenosa	23	Haplocalcids	383	1320
AT 3 (Península Valdés–Punta Ninfas)	115	Gravas y matriz arenosa	4	Natrargids y Calciargids	114-393	4800 a 1440
AT 4 (Fm. Bajo Simpson)	61	Gravas y matriz arenosa	3	Haplocalcids	275-213	2130
Campos eólicos	87	Arenas	2	Torripsamments	0	Sin dato-
Bajos endorreicos (playa lake)	40	Sedimentos finos de bajos y lagunas	Sin dato	Aquisalids	Sin dato	Sin dato

La hidrodinámica de la región (Fig. 1), muestra un flujo en sentido O-E desde un nivel máximo de 130 m snm sobre el sector SO, en el límite de la unidad AT-2 con la Formación Marifil hacia los 0 m snm en el sector costero del Golfo Nuevo y cercanías del Istmo Ameghino. Un cambio de sentido se ve en el entorno del Bajo Simpson donde la AT-3 actúa como divisoria de aguas entre la descarga al mar y el Bajo Simpson. Por su parte, en la Península Valdés la hidrodinámica tiene un comportamiento diferente, identificándose un sector de recarga sobre el sector medanoso, donde las curvas equipotenciales tienen un diseño radial centrípeto con niveles desde los 50 m snm a los 20 m snm. Desde allí el agua subterránea fluye hacia los bajos endorreicos y el litoral marino.

El análisis de los diagramas Stiff (Fig. 2) en relación con la geomorfología y la hidrodinámica permiten diferenciar un sector de baja salinidad en la Península Valdés asociado al campo eólico, coincidente con el sector de recarga preferencial de toda la región. En el sector central de esta unidad geomorfológica las aguas tienen conductividades eléctricas menores a 1000 $\mu\text{S/cm}$ y son de tipo $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ y van aumentando su salinidad pasando a Cl-Na a medida que se avanza en el sentido del flujo. La baja salinidad de estas aguas estaría asociada a la presencia de materiales muy permeables en superficie con suelos Torripsamments (Tabla 1) que facilitan la infiltración rápida, minimizando procesos de salinización por evaporación y/o disolución de sales.

En el extremo opuesto se encuentran los grandes bajos endorreicos con aguas muy salinas de tipo Cl-Na . En estos sectores se localizan descargas locales, principalmente en Península Valdés donde los bajos alcanzan cotas por debajo del nivel del mar. Los sedimentos finos que los caracterizan, con desarrollo de suelos Aquisalids, no permiten una infiltración rápida y el agua de escorrentía queda en superficie hasta evaporarse completamente precipitando evaporitas. En las siguientes lluvias, estas sales se redisuelven y lo poco que logra infiltrar esta salinizado. Este es un proceso típico de zonas áridas al que se suma a la salinización por tránsito que sufren las aguas subterráneas que llegan a estos bajos transitando por sedimentos principalmente de origen marino.

En situación intermedia entre los campos eólicos y los bajos endorreicos, están las grandes áreas de las AT donde el agua fluye lentamente y la recarga se ve dificultada por la presencia de CP y la acumulación de arcillas. Puede observarse que el agua subterránea asociada a las AT1, AT2 y AT4 donde dominan los suelos del Suborden Calcids, presenta facies principalmente $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$ con conductividades eléctricas entre 5000 y 13000 $\mu\text{S/cm}$. Por su parte, en las AT3, donde dominan los suelos del Suborden Argids, las aguas varían entre facies menos salinas de tipo Cl-Na con CE entre 3000 y 6000 $\mu\text{S/cm}$ y más salinas con conductividades eléctricas entre 7000 y 15000 $\mu\text{S/cm}$ de tipo $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$. En todos los casos, las variaciones en los contenidos de CP y de IAA podrían ser responsables de variaciones en las tasas de recarga y de los procesos de salinización ya que condicionan la infiltración y el tiempo de contacto del agua con el sedimento.

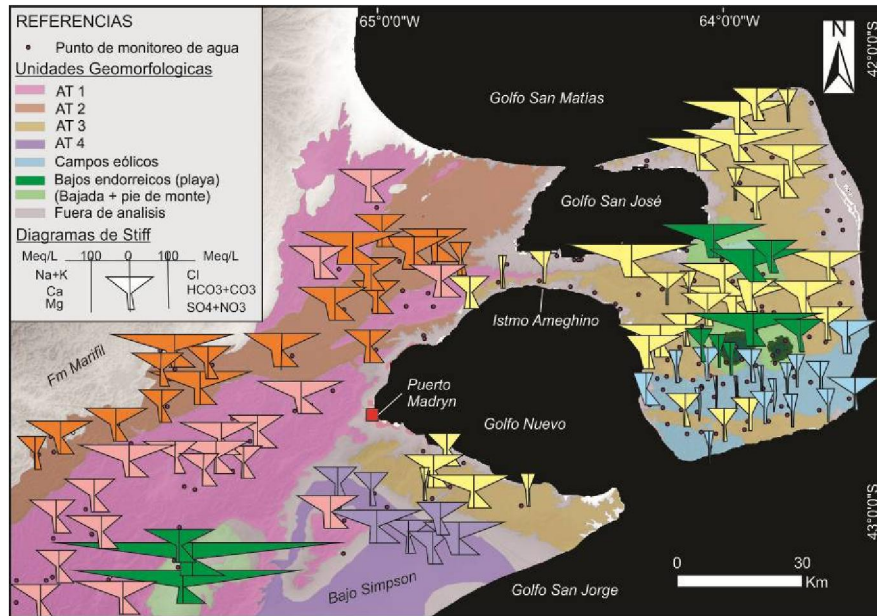


Figura 2. Mapa hidroquímico y geomorfológico. Los diagramas Stiff se muestran según su localización de muestreo y coloreados acordes a la unidad geomorfológica a la cual se asocia el sitio

Conclusiones

La hidrodinámica y la hidroquímica del NE de Chubut muestran una clara relación con las grandes unidades geomorfológicas. Si bien en los sectores de las asociaciones de terrazas dominan aguas salobres de tipo Cl-Na y Cl-SO₄-Na, existe un sector en el campo eólico de Península Valdés donde la salinidad es baja y el tipo iónico Cl-HCO₃-Na. En este sector dominan arenas sueltas sin presencia de carbonatos pedogenéticos. Por el contrario, en la AT si bien es de granulometría gruesa, presenta contenidos de carbonatos pedogenéticos y de acumulación de arcillas elevados.

Si bien la granulometría de los sedimentos superficiales es un condicionante del proceso de infiltración, el contenido de carbonatos pedogenéticos y la acumulación de arcillas son en el NE de Chubut los principales condicionantes de la recarga y los procesos salinizadores.

Bibliografía

- Alvarez M. P. y Hernández M. A.** 2017. Groundwater Resources of Península Valdés. En Late Cenozoic of Península Valdés, Patagonia, Argentina. An Interdisciplinary Approach. Bilmes A. y Bouza P. Eds. 9:215-232. Springer. Alemania. ISBN 978-3-319-48507-2.
- APHA (American Public Health Association).** 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC
- Coronato F., Pessac N. y Alvarez M. P.** 2016. The Climate of Península Valdés within a regional frame. En Late Cenozoic of Península Valdés, Patagonia, Argentina. An Interdisciplinary Approach. Bilmes A. y Bouza P. Eds. 4:105-130. Springer. Alemania. ISBN 978-3-319-48507-2
- Fidalgo F. y Riggi J.C.,** 1970. Consideraciones geomórficas y sedimentológicas sobre los Rodados Patagónicos. Revista de la Asociación Geológica Argentina 25: 430-443
- Gile, L.,** 1995. Pedogenic carbonate in soils of the Isaacks' Ranch Surface, southern New Mexico. Soil Science Society of America Journal, 59: 501-508.
- Levine, E. y Ciolkosz E.,** 1983. Soil development in till of various ages in northeastern Pennsylvania. Quaternary Research, 19: 85-99.
- Haller, M.** 1979. Estratigrafía de la región al poniente de Puerto Madryn, provincia del Chubut, República Argentina. 7° Congreso Geológico Argentino, Actas 1: 285-297, Buenos Aires
- Haller, M.J., Meister, C., Monti, A.J. y Weiler, N.** 2005. Hoja Geológica 4366-II, Puerto Madryn, provincia del Chubut. Dirección Nacional del Servicio Geológico, 39 p., Buenos Aires



CARACTERIZACIÓN ISOTÓPICA E HIDROQUÍMICA DE FLUIDOS GEOTERMALES Y SU INFLUENCIA EN LOS MALLINES ADYACENTES EN EL SISTEMA DOMUYO

ISOTOPIC AND HYDROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF GEOTHERMAL FLUIDS AND THEIR INFLUENCE IN THE ADJACENT MALLINES IN THE DOMUYO SYSTEM

Villalba, E.¹; Borzi, G.¹; Galliari, J.²; Tanjal, C.¹; Carol, E.¹ y Paez, G.³.

¹Centro de Investigaciones Geológicas (UNLP-CONICET), ²Centro de Química Inorgánica (UNLP-CONICET), ³Instituto de Recursos Minerales (UNLP-CIC)

evillalba@cig.museo.unlp.edu.ar

Resumen

El objetivo del trabajo es establecer la influencia que ejerce el hidrotermalismo en el agua subterránea que aporta a los mallines del Sistema Domuyo. Se recolectaron muestras de descargas geotermales y de mallines, determinándose in situ el pH, conductividad eléctrica y temperatura, y en laboratorio las concentraciones de iones mayoritarios, As, $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$. Los resultados muestran que los fluidos hidrotermales son Na-Cl, de pH alcalino, salinidades entre 1400-9600 $\mu\text{S/cm}$, elevadas temperaturas, concentración media de As de 1,48 mg/L y que se originan por circulación convectiva de agua meteórica. Los mallines de cabeceras son Ca-HCO₃, con pH neutros, salinidades entre 20-118 $\mu\text{S/cm}$, bajas temperaturas, As promedio de 0,005 mg/L y un origen asociado a precipitación nival. Por su parte, los mallines de cuencas bajas tienden a facies Na-Cl, con mayor pH, salinidad, temperatura y también mayor As promedio respecto a los mallines de cabeceras, cambios que se asocian al aporte hidrotermal.

Palabras clave: isótopos estables, sistema hidrotermal, humedal, Patagonia argentina.

Introducción

En las proximidades al Cerro Domuyo, en el norte neuquino, se desarrolla un complejo sistema hidrológico que drena en sentido NE-SO y que involucra descargas subterráneas geotermales, arroyos y mallines (Fig. 1). La geología de la región está representada principalmente por domos volcánicos que se derramaron sobre la ladera occidental del Cerro Domuyo (Pesce, 2010), la montaña más alta de la Patagonia con una altura superior a los 4700 msnm. Se originaron a partir de un intenso volcanismo cenozoico, cubriendo un basamento compuesto por rocas sedimentarias mesozoicas depositadas en discordancia sobre rocas ígneas paleozoicas (Zanettini, 2001).

Los mallines son humedales intermontanos de la Patagonia, caracterizados por la presencia de vegetación tupida que se desarrollan en sustratos saturados en agua o con el nivel freático próximo a la superficie. Son de gran valor ambiental dado que son importantes reguladores ecológicos y sirven de sustento para la alimentación de especies autóctonas, ganado y también como fuente de abastecimiento hídrico de poblaciones rurales, como lo es la Villa Aguas Calientes (Fig. 1). El objetivo del trabajo es establecer la influencia que ejercen los fluidos hidrotermales en el quimismo del agua de los mallines, a partir del estudio de isótopos estables y de datos hidroquímicos.

Metodología

Para este estudio se estableció una red de monitoreo a partir del análisis de imágenes satelitales y relevamientos de campo. Se recolectaron muestras de agua en las áreas de descarga geotermal y en las zonas de mallines localizadas aguas arriba y aguas abajo de las mismas. Se midieron in situ el pH, conductividad eléctrica y temperatura con un equipo multiparamétrico portátil. En las muestras de agua se realizó la determinación de iones mayoritarios, As y de isótopos estables $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$. En el laboratorio de geoquímica del Centro

de Investigaciones Geológicas se determinaron los contenidos de Ca^{+2} , Mg^{+2} , HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$ y Cl^- mediante volumetría, $\text{SO}_4^{=}$ y NO_3^- a partir de espectrofotometría UV-Visible, Na^+ y K^+ con fotometría de llama y As mediante ICP-MS bajo normas estandarizadas APHA (1998). Las relaciones de isótopos $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ se midieron usando espectroscopia de masas en la Universidad de San Luis expresados en δ (‰) en relación con V-SMOW (Gonfiantini, 1978).

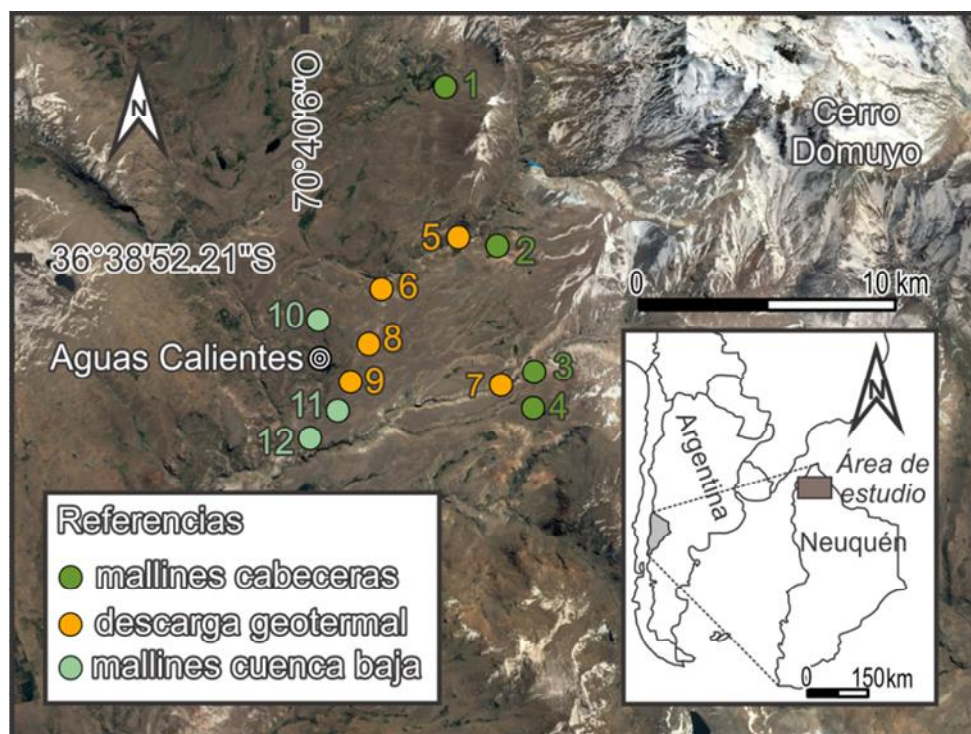


Figura 1. Área de estudio y localización de puntos de muestreo.

Resultados

Los resultados obtenidos evidencian la existencia de patrones bien definidos entre los distintos grupos de muestras de aguas analizadas. Los mallines que se encuentran en zonas de cabeceras de los arroyos intermontanos presentan facies Ca-HCO_3 con contenidos medios de Ca^{+2} de 10,1 mg/L y HCO_3^- de 53,2 mg/L y salinidades que rondan entre 20 y 118 $\mu\text{S/cm}$ (Fig. 2). Los valores de pH varían entre 6,78 y 7,44; la temperatura no supera los 14°C y el contenido promedio de As es de 0,005 mg/L.

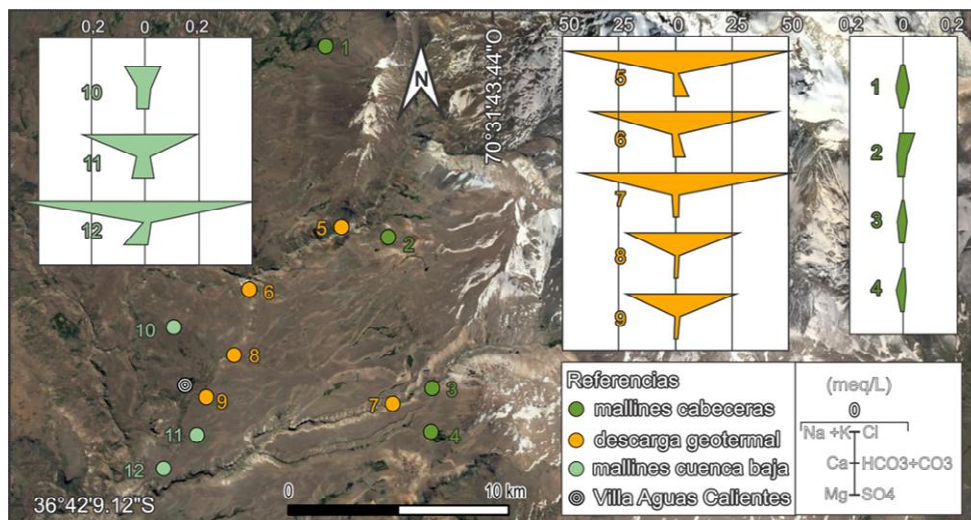


Figura 2. Ubicación de puntos muestreados y diagramas Stiff de cada uno de ellos. Notar las diferencias de escala de valores (meq/L) entre los distintos grupos de muestras.

Los fluidos hidrotermales presentan facies Na-Cl asociadas a concentraciones medias de Na^+ de 738 mg/L y de Cl^- de 1435 mg/L (Fig. 2). Su conductividad eléctrica ronda entre 1400 y 9600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tienen pH alcalinos que van de 7,25 a 8,63 y temperaturas entre 55,8 y 92,4°C. La concentración de As promedio en estos fluidos es de 1,48 mg/L. Por último, los mallines que se ubican en zonas de cuencas bajas presentan facies Na-Cl con concentraciones promedio de Na^+ de 135,3 mg/L y de Cl^- de 275,8 mg/L, respectivamente y conductividades eléctricas entre 347 y 1741 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Fig. 2). En cuanto al pH, varía entre 7,02 y 7,55; la temperatura entre 19 y 22,6°C y el contenido promedio de As es de 0,17 mg/L.

La relación isotópica $\delta^2\text{H}$ en función de $\delta^{18}\text{O}$ muestra que el agua de los mallines se alinea con una tendencia similar a la de la línea meteórica local, establecida para la localidad de San Rafael, Mendoza, ubicada a unos 300 km al norte del área de estudio (Hoke et al. 2013). El agua de los mallines de cabecera presenta mayor dispersión isotópica, con valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -12,96 y -16,28‰ y de $\delta^2\text{H}$ entre -101,23 y -119,09‰ (Fig. 3), y tendría su origen fuertemente relacionado a la precipitación nival. Las descargas geotermales se apartan de la recta meteórica con una clara tendencia al enriquecimiento isotópico en $\delta^{18}\text{O}$ sin registrar variaciones considerables en $\delta^2\text{H}$. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ varían entre -14,54 y -15,42‰ y los de $\delta^2\text{H}$ entre -118,79 y -120,58‰ (Fig. 3). Esta característica evidencia una circulación convectiva profunda de aguas meteóricas que en su trayecto adquieren solutos por la meteorización de las rocas por las que circula (Panarello et al., 1992; Chiodini et al., 2014; Tassi et al., 2016). Los mallines ubicados en la cuenca baja presentan relaciones de isótopos con valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -14,82 y -15,57‰ y de $\delta^2\text{H}$ entre -112,99 y -116,88‰, los cuales son intermedios entre los fluidos hidrotermales y los mallines ubicados en la zona de cabeceras (Fig. 3). La proximidad de las muestras de estos mallines a la de las aguas geotermales (Fig. 3) evidencia, junto con los parámetros hidroquímicos descriptos anteriormente, la influencia que la descarga geotermal ejerce sobre la calidad química del agua de los mallines de cuenca baja. La mayor concentración de As estaría relacionada también a esta influencia (Fig. 3), factor que puede limitar la potabilidad de estas fuentes de agua.

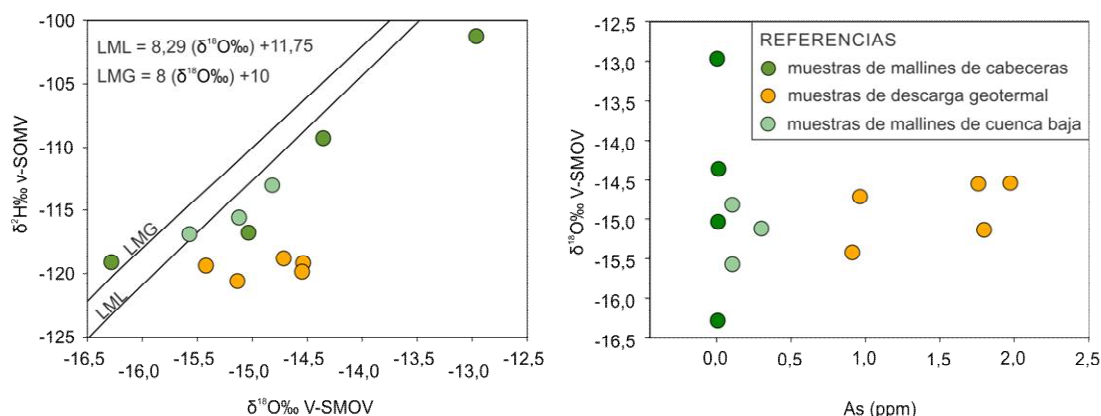


Figura 3: Diagrama $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ para las muestras analizadas. Las siglas LMG y LML corresponden a la línea meteórica global y a la línea meteórica local (Hoke et al. 2013), respectivamente.

Conclusiones

Los análisis realizados evidencian la influencia que los fluidos geotermales tienen sobre la composición química e isotópica del agua de los mallines utilizados para abastecimiento en los sectores de cuenca baja de arroyos intermontanos asociados al Sistema Geotermal Domuyo. Esta influencia ocasiona cambios en las facies químicas, que pasan de Ca-HCO_3 en los mallines de cabeceras a Cl-Na en los de cuenca baja, aumentando también el contenido salino y de As. Respecto a este último, según la organización mundial de la salud el agua para consumo humano no debe superar 0,01 mg/L de concentración (WHO, 2003), valor que es superado por las descargas geotermales y también por los mallines de la zona de cuenca baja.

Los resultados presentados en este trabajo aportan nuevos datos que incrementan el conocimiento acerca de los procesos hidrogeoquímicos que ocurren en sistemas hidrológicos bajo la influencia de fluidos hidrotermales profundos, una situación poco entendida a escala



mundial, y de suma importancia para una región como es el norte Neuquino, donde el abastecimiento de agua es crítico.

Bibliografía

- APHA (American Public Health Association).** 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
- Chiodini, G., Liccioli, C., Vaselli, O., Calabrese, S., Tassi, F., Caliro, S., Caselli, A., Agosto, M., D'Alessandro, W.,** 2014. The Domuyo volcanic system: An enormous geothermal resource in Argentine Patagonia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 274, 71–77. doi:10.1016/j.jvolgeores.2014.02.006
- Gonfiantini, R.,** 1978. Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature*, 271(5645), 534.
- Hoke, G. D., Aranibar, J. N., Viale, M., Araneo, D. C., Llano, C.,** 2013. Seasonal moisture sources and the isotopic composition of precipitation, rivers, and carbonates across the Andes at 32.5–35.5 S. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(4), 962-978.
- Panarello, H., Sierra, J. L., Pedro, G., D'Amore, F.,** 1992. Isotopic and geochemical study of the Domuyo geothermal field, Neuquén, Argentina (No. IAEA-TECDOC--641).
- Pesce, A. H.,** 2010. The Domuyo Geothermal Area, Neuquén, Argentina. *Geothermal Resources Council Transactions*, 37, 309-314.
- Tassi, F., Liccioli, C., Agosto, M., Chiodini, G., Vaselli, O., Calabrese, S., Pecoraino, G., Tempesti, L., Caponi, C., Fiebig, J., Caliro, S., Caselli, A.,** 2016. The hydrothermal system of the Domuyo volcanic complex (Argentina): A conceptual model based on new geochemical and isotopic evidences. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 328, 198–209. doi:10.1016/j.jvolgeores.2016.11.003
- World Health Organization (WHO),** 2003. Arsenic in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/75) Google Scholar.
- Zanettini, J. M. C.,** 2001. Hoja Geológica 3772-II: “Las Ovejas”, Provincia del Neuquén, escala 1:250.000, SEGEMAR. Buenos Aires.



CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA DEL HUMEDAL COSTERO DEL ARROYO JABALÍ EN BAHÍA SAN BLAS

HYDROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE JABALÍ STREAM COASTAL WETLAND IN BAHÍA SAN BLAS

Misseri, Lucas¹; Tanjal, Carolina²⁻³; Cellone, Francisco A.²⁻³; Bouza, Pablo J¹; Alvarez María del Pilar¹ y Carol Eleonora S²⁻³.

¹Instituto Patagónico para el Estudio de los Ecosistemas Continentales (IPEEC–CENPAT-CONICET), ²Facultad de Ciencias Naturales y Museo (UNLP), ³Centro de Investigaciones Geológicas (CIG-CONICET-UNLP)

lmisseri@cenpat-conicet.gob.ar

Resumen

La marisma del arroyo Jabalí, ubicada al sureste de la Provincia de Buenos Aires, forma parte de la Reserva Natural de Usos Múltiples Bahía San Blas. El objetivo del presente trabajo fue caracterizar el agua superficial del arroyo y subterránea de la marisma asociada, a fin de generar datos base en un área con escasos antecedentes. Para ello, se analizó la geomorfología e instaló una red de monitoreo conformada por 14 freáticos y 4 puntos de muestreo de agua superficial ubicados en 4 transectas a lo largo del arroyo. En las muestras de agua se midieron in situ los parámetros fisicoquímicos y se analizó en laboratorio la composición iónica mayoritaria. Las muestras de agua superficial tienen conductividad eléctrica entre 49,5 y 71,6 mS/cm y las subterráneas entre 26,8 y 98,3 mS/cm, siendo mayor en la marisma alta que en la baja. Iónicamente todas las muestras resultaron ser cloruradas sódicas.

Palabras clave: marismas, elementos mayoritarios, relación agua superficial - subterránea, ambientes salinos.

Introducción

Los humedales costeros cumplen una multifunción tanto ambiental como social, ya que se encuentran entre los ecosistemas con mayor productividad primaria siendo reservorios significativos de biodiversidad, y brindando importantes servicios económicos y sociales, tanto en términos de recursos, como de funciones y atributos (Canevari *et al.*, 1999).

Los ambientes de marismas próximos a la localidad de San Blas constituyen el humedal más austral de la provincia de Buenos Aires, el cual fue declarado Reserva Natural de Usos Múltiples Bahía San Blas. Este humedal se desarrolla en una región de clima semiárido, seco y ventoso (Zalba *et al.*, 2008), presentando una precipitación media anual de aproximadamente 350 mm, temperatura media de 17,6°C para primavera-verano y de 10,6°C para otoño-invierno, según datos de la serie 1981-2010 de la Estación Meteorológica Viedma Aero (Servicio Meteorológico Nacional, 2018). La marisma es inundada periódicamente por la marea la cual presenta un régimen micro a macromareal y sustenta una vegetación de *Spartina alterniflora* en la zona más baja de la marisma y en la zona más alta *Limonium brasiliense* y *Sarcocornia perennis* (Isla y Bertola, 2003).

El objetivo de este trabajo es caracterizar hidroquímicamente en función de los iones mayoritarios el agua subterránea y superficial de la marisma asociada al arroyo Jabalí, ubicado en Bahía San Blas (Fig. 1), como primer paso para conocer los procesos geoquímicos que condicionan las características ambientales del humedal.

Materiales y métodos

A partir del análisis de imágenes satelitales (Google Earth y ASTER GDEM) se efectuó el mapeo geomorfológico del área de estudio, que consistió en la base sobre la cual se diseñó la red de monitoreo. Dicha red está compuesta por 14 freáticos localizados en el ambiente de marisma y 4 puntos de monitoreo de agua superficial a lo largo del canal de marea denominado arroyo Jabalí. Los freáticos fueron realizados con barreno manual y entubados con caños

de PVC de 63 mm de diámetro con filtro ranurado y prefiltro de grava. Todos los puntos fueron nivelados con un GPS diferencial.

En los puntos de monitoreo se midió in situ el pH y la conductividad eléctrica del agua con un equipo portátil y se extrajeron muestras para determinar, en los laboratorios del Instituto Patagónico para el Estudio de Ecosistemas Continentales (IPEEC-CENPAT) y del Centro de Investigaciones Geológicas (CIG), la concentración de elementos mayoritarios (CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ y K^+), mediante métodos estandarizados APHA (1998). Los datos obtenidos fueron procesados con el software Diagrammes (Simler, 2009).

Resultados y discusión

El arroyo Jabalí constituye un canal de marea con una amplia planicie mareal desarrollada a ambos márgenes del mismo en donde se reconocen ambientes de marisma. Este humedal está limitado por cordones de playa que en sectores son surcados por antiguas planicies mareales y por sobre los cuales se desarrollan, en el sector este, depósitos medanosos (Fig. 1).

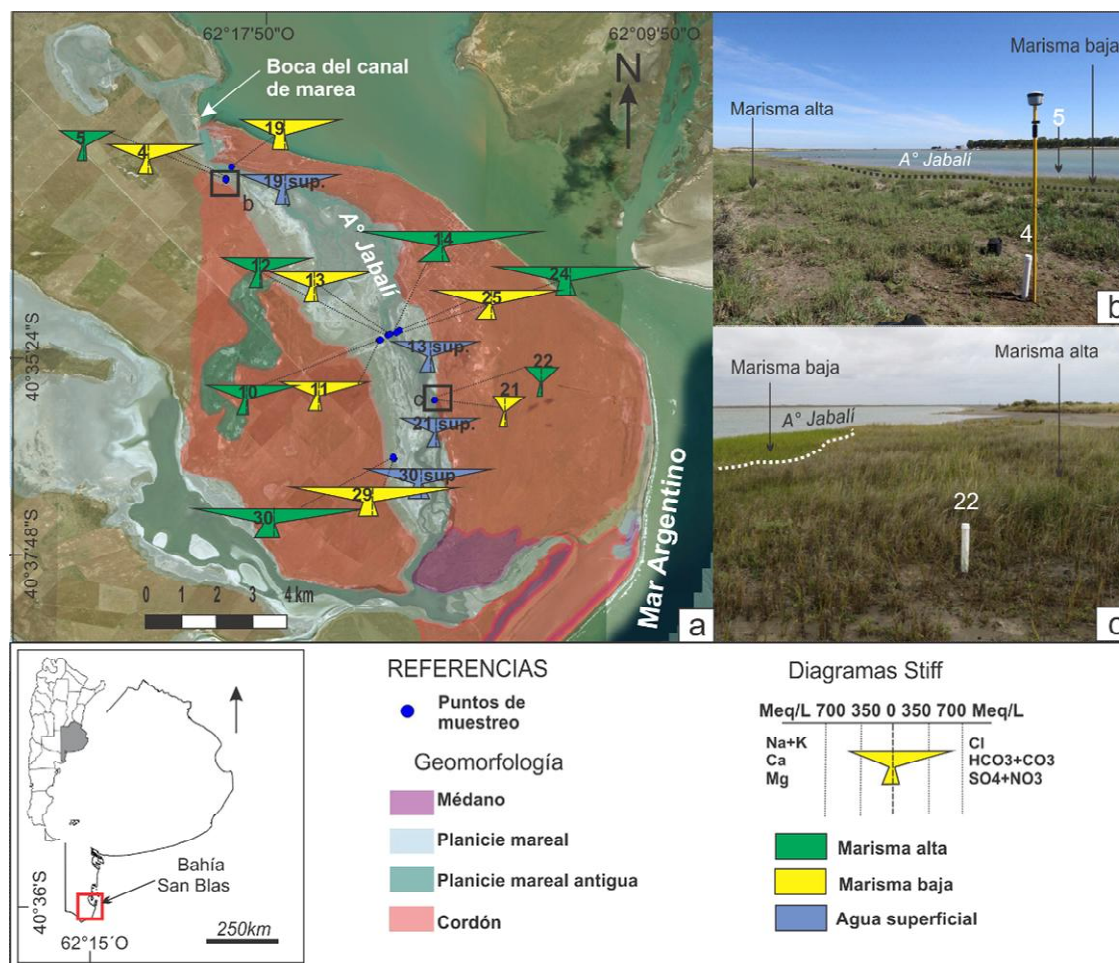


Figura 1. Mapa de ubicación del área de estudio donde se muestran las principales unidades geomorfológicas y los puntos de monitoreo con los diagramas de Stiff generados.

El agua superficial en el arroyo Jabalí registra valores de conductividad eléctrica (CE) entre 49,5 y 71,6 mS/cm y pH medios de 8,06. Todas las muestras superficiales son de tipo cloruradas sódicas (Fig. 2) con un contenido de cloruro entre 18071,56 y 29380,87 mg/L y de sodio entre 9300 y 14750 mg/L. Por su parte, la CE en el agua subterránea en la marisma registra importantes variaciones con valores entre 26,8 y 98,3 mS/cm, correspondiendo los más salinos a las muestras del sector de marisma alta. En relación al pH no se observan variaciones importantes siendo el valor medio de 7,5. La clasificación iónica de todas las muestras de agua subterránea es también de tipo clorurada sódica. Los contenidos de Cl^- varían entre 8594 y 41006,63 mg/L, con un valor medio de 23111 mg/L para la marisma baja y de 28306 mg/L para

la marisma alta. En cuanto al sodio, en la marisma su concentración es de entre 3200 y 22000 mg/L registrando un valor medio de 11885 mg/L para la marisma baja y de 15100 mg/L para la marisma alta. Pese a estas variaciones en los contenidos de cloruro y sodio registrados en las muestras de agua superficial y subterránea nótese que los porcentajes iónicos son muy similares tal como se observa en el agrupamiento de las muestras dentro del diagrama de Piper (Piper, 1953) (Fig. 2).

Analizando la variabilidad espacial mediante diagramas de Stiff, tanto en la marisma alta como en la baja, se observa que si bien la clasificación iónica es clorurada sódica para todas las muestras, existe cierta variación a lo largo del arroyo Jabalí. Desde la boca del canal hacia el Sur, la concentración de los iones mayoritarios, tanto en marisma baja como en marisma alta, tiende a aumentar. Con respecto a las variaciones entre el agua superficial y las muestras de agua subterránea para una misma transecta, se observa que el agua mareal es siempre menos salina que el agua subterránea. A su vez la CE del agua subterránea en la marisma alta es mayor que en la marisma baja. Un proceso que ha sido documentado en otras marismas de zonas áridas es la salinización del agua subterránea en los sectores más elevados de la marisma alta debido a la disolución de costras salinas (mayormente halita) que se forman por estar más tiempo expuestos a la evaporación (Carol y Álvarez, 2016). Este proceso podría ser el responsable de las diferencias de concentración iónica puesto que en la zona de las muestras MSB-10 y 11 se encontró una costra salina cubriendo el suelo, lo que evidencia procesos de precipitación de sales. Su posterior disolución colabora con el enriquecimiento en Cl^- y Na^+ al agua freática.

Se escapa de esta tendencia una transecta en el sector medio del canal que presenta los menores contenidos iónicos, probablemente debido a un aporte proveniente de los cordones que contienen agua dulce (tal como fue verificado en las medidas de conductividad eléctrica con valores inferiores a 6 mS/cm) y se encuentran muy próximos a los pozos de monitoreo.

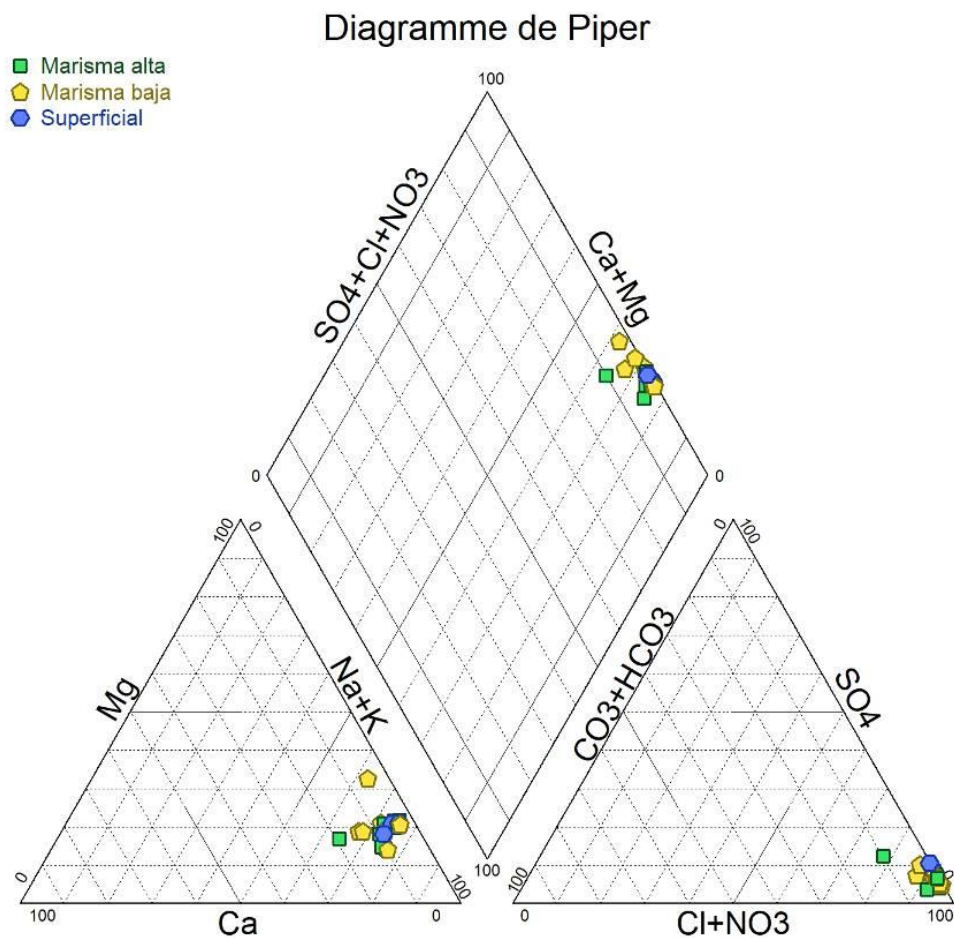


Figura 2. Ploteo de las muestras de agua superficial y subterránea en el Diagrama de Piper.



Conclusiones

La marisma del Arroyo Jabalí se desarrolla sobre una amplia planicie de mareas rodeada por depósitos de cordones litorales. En ella tanto el agua superficial del Arroyo Jabalí, como el agua subterránea de la marisma son de tipo cloruradas sódicas. Sin embargo, existen variaciones de concentración iónica dentro de la facies clorurada sódica tanto a lo largo del arroyo Jabalí como perpendicular a este. La tendencia general a lo largo de la marisma es a un aumento de la salinidad tanto del agua superficial como subterránea a medida que aumenta la distancia desde la boca del canal de marea. En todos los casos la marisma baja presenta concentraciones iónicas menores a las de la marisma alta. Los resultados aportados en este trabajo si bien son preliminares contribuyen a la generación de datos base en un ambiente de humedal costero poco estudiado.

Bibliografía

- APHA.** 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 20th ed. American Public Health Association, Washington.
- Canevari P, D Blanco, E Bucher.**, 1999. Los beneficios de los humedales de la Argentina. Amenazas y propuestas de soluciones, Wetlands Internacional, Buenos Aires. 64 pp.
- Carol, E.; Alvarez, M. P., 2016.** Processes regulating groundwater chloride content in marshes under different environmental conditions: A comparative case study in Península Valdés and Samborombón Bay, Argentina. Continental Shelf Research 115 (2016) 33-43.
- Isla F. I y Bertola G.**, 2003. Morfodinámica de playas meso-micromareales entre Bahía Blanca y Río Negro. Asociación Argentina de Sedimentología, vol. 10 n° 1: 65-74. ISSN 0328 1159.
- Piper, A.M.** 1953. A Graphic Procedure in the Chemical Interpretation of Water Analysis. US Geological Survey Groundwater Note, 12
- Servicio Meteorológico Nacional** (sitio web), 2018. Catálogo de Datos abiertos. Estadísticas climáticas normales. Disponible en <https://www.smn.gob.ar/descarga-de-datos>. Consultado en Agosto 2018.
- Simler, R.**, 2009. Diagrammes: Logiciel d'hydrochimie multilangage en distribution libre. Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon. Versión 6.59.
- Zalba, Sergio M.; Nebbia, A. J.; Fiori, S. M.**, 2008. Propuesta de Plan de Manejo de la Reserva Natural de Usos Múltiples Bahía San Blas. 1a ed. - Bahía Blanca: Universidad Nacional del Sur. ISBN 978-987-23429-4-4.



CONTAMINACIÓN POR NITRATOS EN ESTABLECIMIENTOS TAMBEROS DEL PARTIDO DE PUNTA INDIO

NITRATE POLLUTION IN MILKING YARD FARMS IN PUNTA INDIO DISTRICT

Pugliese, Irina¹; Cellone, Francisco²; Carol, Eleonora²

¹Facultad de Ciencias Naturales y Museo, ²Centro de investigaciones Geológicas (UNLP-CONICET)

pugliese@gmail.com

Resumen

El objetivo del presente trabajo es evaluar el contenido de nitratos en el agua subterránea en establecimientos tamberos del Partido de Punta Indio como así también determinar los procesos hidroquímicos que regulan la calidad del agua para abastecimiento. Para ello se realizaron muestreos en 9 tambos durante los meses de junio, agosto y noviembre de 2017 y abril de 2018. Además, se relevaron características constructivas de las perforaciones, distancia a focos de contaminación y conductividad eléctrica y pH del agua. Los resultados muestran que 6 de los 9 tambos presentan valores por encima de los límites permitidos los que permanecen relativamente constantes a lo largo del año. Los valores del contenido de nitratos se encuentran a su vez significativamente correlacionados al pH y la conductividad eléctrica. Los elevados contenidos se vinculan a efluentes sin tratar provenientes de los tambos y disminuyen con la distancia a fuentes puntuales de contaminación.

Palabras clave: nitratos, geoquímica ambiental, tambos, agua subterránea.

Introducción

El nitrato constituye la forma más oxidada, estable y móvil de las especies del nitrógeno en solución y tiene su origen generalmente en fuentes de nitrógeno exteriores al sistema acuífero (Spalding y Exner 1993). La contaminación por nitratos es una de las principales causas de deterioro del agua subterránea, siendo éste el contaminante más común en muchas regiones urbanas y rurales del país. En las áreas suburbanas y rurales los compuestos nitrogenados agregados al suelo, como los fertilizantes, abonos y residuos orgánicos también constituyen fuentes de nitratos al agua subterránea. Por su parte, la ganadería extensiva no aporta localmente importantes concentraciones de nitratos al suelo. Sin embargo, el creciente desarrollo de feed lot y tambos hace que existan en la actividad ganadera fuentes puntuales de aportes de nitratos que pueden afectar al agua subterránea (Borzi et al. 2017, Cellone et al. 2017). En los tambos, las excretas de las vacas y los efluentes derivados de la limpieza de los animales y del mismo tambo constituyen fuentes de nitratos que pueden infiltrar y alcanzar a los niveles acuíferos más someros y contaminar a las perforaciones de abastecimiento de los pobladores aledaños. La evaluación del contenido de nitratos en el agua de abastecimiento humano es de suma importancia ya que elevadas concentraciones de este anión pueden traer problemas para la salud asociados principalmente el desarrollo de metahemoglobinemia (World Health Organization, 1996). El límite de potabilidad establecido por el Código Alimentario Argentino (CAA) para agua potable de uso domiciliario es de 45 mg/L (Código Alimentario Argentino, 2012). El objetivo del presente trabajo es evaluar el contenido de nitratos en el agua subterránea en establecimientos tamberos del Partido de Punta Indio como así también determinar los procesos hidroquímicos que regulan la calidad de agua para abastecimiento.

Materiales y Métodos

Se realizaron muestreos en 9 establecimientos tamberos del partido de Punta Indio durante los meses de junio, agosto y noviembre de 2017 y abril de 2018 (Fig. 1). En total se muestrearon 19 perforaciones de abastecimiento incluyendo bombeadores, bombas sumergibles y molinos a diferentes distancias de posibles fuentes puntuales de contaminación (corrales, pozos ciegos, sala de ordeño, vuelco de efluentes). Se relevaron características constructivas de los pozos como son: encamisado, presencia de protección superficial y ubicación. Se determinaron en campo la

conductividad eléctrica (CE) y pH del agua subterránea con un equipo multiparamétrico portátil. En laboratorio se determinó el contenido de nitratos mediante método estandarizado (APHA 1998) en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas.



Figura 1. Ubicación del área de estudio y de los establecimientos tamberos monitoreados.

Resultados

Desde el punto de vista constructivo los pozos presentan serias deficiencias de aislamiento y no respetan parámetros sanitarios para su ubicación. Ninguno de los pozos relevados presenta aislamiento superficial mientras que en el caso de las perforaciones cementadas el encamisado alcanza solo los primeros metros superficiales a fin de evitar el desmoronamiento del suelo.

Los resultados de los análisis del contenido de nitratos en el agua subterránea del acuífero freático demostraron que 6 de los 9 tampos presentaban perforaciones con problemas de contaminación por este ion con contenidos que superan los límites permitidos por el CAA (Tabla 1).

Tabla 1. Contenido de nitratos para los cuatro muestreos y valores promedio de pH y CE del agua (SD: sin datos).

Fecha		2/6/2017	10/8/2017	21/11/2017	3/4/2018	promedio	promedio
N° tambo	Instalación	[NO ₃] mg/L	[NO ₃] mg/L	[NO ₃] mg/L	[NO ₃] mg/L	pH	CE (μS/cm)
1	Bomba A	12	SD	12	14	8,0	551
	Bomba B	28	SD	25	22	8,2	574
	Bomba C	136	SD	108	100	7,8	799
2	Molino A	84	SD	53	64	7,8	753
	Molino B	8	SD	9	SD	8,3	412
3	Bomba	6	5	6	5	7,5	379
	Molino	5	3	4	7	7,7	422
4	Bomba	78	66	SD	68	8,1	449
	Molino	SD	SD	SD	102	7,2	598
5	Bomba	6	5	6	6	7,9	556
	Molino	SD	5	12	SD	7,6	421
6	Bomba A	379	374	554	414	7,1	1669
	Bomba A	379	374	554	414	7,9	780
	Molino	SD	SD	SD	164	7,4	774
	Bomba C	SD	SD	SD	13	7,3	522
7	Bomba	69	34	42	38	8,0	590
	Molino	8	4,5	12	8	7,8	478
8	Bomba	115	77	169	149	7,4	913
9	Bomba	5	SD	5	5	7,8	676

Por otro lado, si se comparan los distintos periodos muestreados se observa que las concentraciones de nitratos permanecieron relativamente estables a lo largo del año muestreado. Esta característica también se registró en las mediciones de campo de la CE y pH del agua, siendo el agua principalmente de baja salinidad (CE menor a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) con pH neutros a levemente alcalino.

Al analizar la concentración de nitratos en función a la distancia del foco contaminante (lugar de ordeño y corrales) se observó que las mayores concentraciones ocurren en los pozos más próximos a dichos focos. A su vez, para cada muestreo efectuado la totalidad de las muestras presenta una relación entre la concentración de nitratos y los valores de CE y pH del agua. En cuanto al contenido de nitratos en función de la CE del agua se aprecia que a partir de valores cercanos a 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ocurre un aumento en la concentración de nitratos correlacionada positivamente (r^2 cercano a 0,9) con el aumento de la CE (Fig. 2).

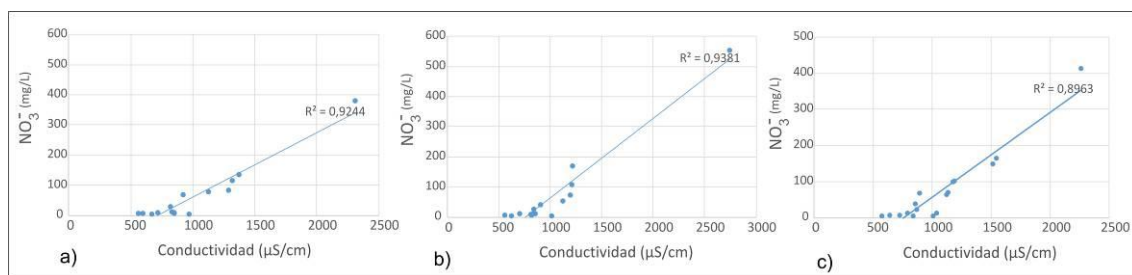


Figura 2. a) Relación entre el contenido de nitrato y la CE del agua subterránea para el 2/6/2017 b) 21/11/2017, c) y para el 3/4/2018.

Respecto al pH se observa un comportamiento inverso, aunque la correlación es baja (r^2 entre 0,36 y 0,52) donde las menores concentraciones de nitratos se asocian a los valores de pH neutros a levemente alcalinos y al aumentar los nitratos el pH tiende a disminuir (Fig. 3).

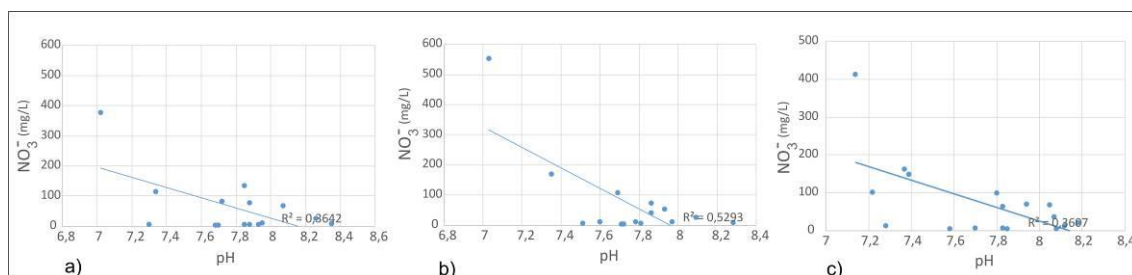


Figura 3 a) Relación entre el contenido de nitrato y el pH del agua subterránea para el 2/6/2017 b) para el 21/11/2017, c) y para el 3/4/2018.

Discusión y conclusiones

Los altos contenidos de nitratos registrados en el agua subterránea en los establecimientos tamberos son atribuibles principalmente a la descomposición del nitrógeno orgánico proveniente de los efluentes de los tambos y la subsiguiente nitrificación del amonio producido por la ionización del amoníaco. El proceso de nitrificación ocurre bajo condiciones aerobias, por lo que es esperable que se de en la zona no saturada del suelo. Este proceso a su vez acidifica el medio al liberarse protones en la reacción, lo cual explicaría por qué existe una correlación inversa entre la concentración de nitrato en el agua subterránea y el pH. El aumento de la concentración de nitratos se vincula a su vez con el aumento de la salinidad del agua, lo cual podría deberse a la incorporación de otros iones al medio a partir de los efluentes de los tambos.

Por otro lado, la distancia de la perforación a fuentes de contaminación es uno de los factores asociados al riesgo de contaminación por nitratos (Carbó et al., 2009). Las perforaciones relevadas muestran una tendencia hacia la disminución del contenido de nitratos con el aumento de la distancia a fuentes de contaminación. Los efluentes sin tratar provenientes de los tambos podrían estar ingresando directamente por el espacio anular de las perforaciones



sin protección superficial por lo que se sugiere relocalizar las perforaciones o bien realizar un tratamiento previo de los efluentes como así también establecer medidas sanitarias para la realización de perforaciones (encamisado y protección superficial).

Bibliografía

- APHA (American Public Health Association)**, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
- Borzi, G., Desbois, M., Dode, C., Santucci, L., Carol, E.**, 2017. Influencia de la ganadería intensiva en la calidad química del agua subterránea en un sector de la cuenca del río Samborombón. PROIMCA - PRODECA 2017, Bahía Blanca.
- Carbó, L. I., Flores, M. C., Herrero, M.**, 2009. Well site conditions associated with nitrate contamination in a multilayer semiconfined aquifer of Buenos Aires, Argentina. **Env. Geol.** **1489–1500**.
- Cellone, F.; Córdoba J.; Butler L.; Lamarche L.**, 2017. Calidad de agua para fines múltiples en establecimientos tamberos del partido de Punta Indio. 6º Congreso de Ciencias Ambientales.
- Código Alimentario Argentino**, 2012. Ley 18.284, Capítulo XII, Bebidas Alcohólicas, bebidas hídricas, agua y agua gasificada.
- Spalding, R. F., & Exner, M. E.**, 1993. Occurrence of nitrate in groundwater—a review. *Journal of environmental quality*, 22(3), 392-402.
- World Health Organization**, 1996. Guidelines for Drinking-water Quality. Volume 2: Health Criteria and Other Supporting Information. Second edition, Geneva, 973 p.



VARIACIÓN QUÍMICA DEL AGUA SUPERFICIAL Y SUBTERRÁNEA EN RELACIÓN AL BALANCE HÍDRICO. CUENCA DEL ARROYO EL PESCADO

CHEMICAL VARIATION OF SURFACE AND GROUNDWATER IN RELATION TO WATER BALANCE. WATERSHED OF EL PESCADO CREEK

Delgado, María Isabel^{1,2,3}; Carol, Eleonora^{3,4}; Mac Donagh, María Elicia² y Casco, María Adela^{2,3}

¹Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, UNLP, ²División Fisiología, Museo de La Plata, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP, ³CONICET, ⁴Centro de Investigaciones Geológicas, CONICET-UNLP.

isabeldelgado@agro.unlp.edu.ar

Resumen

La cuenca del arroyo El Pescado se ubica en el noreste de la provincia de Buenos Aires y actualmente se encuentra atravesando un intenso proceso de cambio en el uso del suelo. El objetivo fue analizar la variación química del agua superficial y subterránea a escala de cuenca, en relación a las características hídricas previas a los muestreos. Se diseñó una red de monitoreo de 10 puntos de agua superficial y 8 puntos de subterránea freática. Los muestreos se realizaron en julio, noviembre y diciembre de 2017. Los iones mayoritarios se analizaron en laboratorio siguiendo métodos estandarizados y se realizó un balance hídrico diario. Las diferencias espaciales en la cuenca son más notables en el agua subterránea. Los resultados obtenidos evidencian cómo las variaciones en los balances hídricos a corto plazo condicionan la química del agua superficial, en tanto que no tienen influencia de relevancia en el agua subterránea.

Palabras clave: iones mayoritarios, déficit hídrico, cuenca hidrográfica, balance hidrológico.

Introducción

La cuenca del arroyo El Pescado en el noreste de la provincia de Buenos Aires (Fig. 1) ocupa una superficie de 349 km² y su territorio abarca parte de los municipios de La Plata, Magdalena y Berisso. Si bien es una cuenca mayormente rural, actualmente se encuentra atravesando un intenso proceso de cambio en el uso del suelo, tendiente a la intensificación de actividades hortícolas y a procesos de urbanización (Delgado et al., 2018).

Desde el punto de vista fisiográfico es una cuenca de llanura donde las cotas oscilan entre 30 m snm en el sector de cabeceras y entre 5 y 0 m snm en el sector de desembocadura en el Río de la Plata. El balance hídrico anual considerando periodos extensos (más de 20 años) evidencia excesos hídricos entre abril y octubre y déficit hídricos entre noviembre y marzo (Delgado et al., 2018). El agua que escurre por el curso del arroyo proviene tanto de los excedentes hídricos como de la descarga del agua subterránea desde el acuífero freático, el cual recarga a partir de la infiltración del agua de lluvia (Carol et al., 2012). Bajo estas condiciones es de esperar que variaciones en los parámetros asociados al balance hídrico tales como precipitaciones, procesos de evapotranspiración y estado de saturación del suelo, se reflejen en la química del agua. En base a esto, el objetivo del trabajo fue analizar la variación química del agua superficial y subterránea de dicha cuenca en relación a las características hídricas previas a los muestreos.

Materiales y Métodos

Se diseñó una red de monitoreo que comprende 10 puntos de medición y muestreo de agua superficial y 8 puntos de agua subterránea freática. Los datos presentados en este trabajo corresponden a campañas de muestreo realizadas en julio, noviembre y diciembre de 2017. Durante los muestreos se midieron in situ el pH y la conductividad eléctrica (CE) del agua con un equipo multiparamétrico Horiba U10 y se extrajeron muestras de agua para la determinación de iones mayoritarios. Los análisis químicos se realizaron en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET-UNLP) a partir de métodos estandarizados (APHA, 1998) incluyéndose tres repeticiones. Los carbonatos (CO₃²⁻), bicarbonatos (HCO₃⁻),

cloruros (Cl^-), calcio (Ca^{+2}) y magnesio (Mg^{+2}) fueron determinados por titulación. Sodio (Na^+) y potasio (K^+) por fotometría de llama, sulfatos (SO_4^{-2}) y nitratos (NO_3^-) por espectrofotometría UV-Visible. Se construyeron gráficos de Stiff mediante el software Diagrammes (Simler, 2009) para una mejor representación de la concentración iónica, que permitiera comparar la relación entre el agua superficial y subterránea, en distintos escenarios hidrológicos.

Para analizar los datos químicos en función de las características hídricas se efectuaron balances hídricos diarios por el método de Thornthwaite–Mather (1957). Los datos meteorológicos (precipitación y temperatura) proceden de la Estación Experimental Ing. Agr. J. Hirschhorn próxima a la zona de cuenca alta y fueron obtenidos a partir del Boletín Agrometeorológico (FCAYF-UNLP).

Resultados y discusión

Si se analiza la química del agua superficial y subterránea mediante gráficos de Stiff (Fig. 1), puede apreciarse que en todos los muestreos en el agua superficial se incrementa el contenido salino desde cabeceras a desembocadura con facies predominantemente bicarbonatadas sódicas. En el agua subterránea las variaciones de la composición química son menos notorias presentando también facies predominantemente bicarbonatadas sódicas pero con contenidos salinos superiores a los del agua superficial, presentando únicamente facies cloruradas sódicas en el punto de muestreo próximo a la desembocadura en el Río de la Plata. Las menores concentraciones iónicas en el agua superficial respecto de la subterránea, registradas en todos los muestreos, evidencian que el aporte de la descarga subterránea es muy bajo respecto al del escurrimiento superficial.

Asimismo, si se comparan los tres muestreos se registran variaciones temporales. Estas variaciones no estarían asociadas a las características hídricas del balance anual anteriormente descrito, en el cual el muestreo de julio representa los mayores excedentes hídricos con baja evapotranspiración (Fig. 2 a) y por ende mayor dilución del agua. Nótese que en los datos relevados, es noviembre el muestreo que registra las menores concentraciones pese a que en balances anuales a largo plazo es un mes caracterizado por déficit hídrico. Esto muestra entonces que los datos químicos relevados reflejan variaciones hídricas que ocurren a menor escala temporal, indicando la sensibilidad hídrica que la hidroquímica de la cuenca presenta.

El muestreo de julio representa un muestreo en un periodo de excesos hídricos donde el suelo se presenta con la mayor reserva de agua (Fig. 2 b), sin embargo, los meses precedentes (enero-junio) presentan claros déficit hídricos que consumen la reserva de agua en el suelo. En junio la reserva de agua se recupera con las precipitaciones que superan los 40 mm, no obstante las escasas precipitaciones invernales hacen que esta reserva se consuma durante el invierno pese a la baja evaporación. De esta manera, el muestreo de julio si bien representa un periodo dentro del año hidrológico de excesos hídricos, también refleja el déficit hídrico y las escasas precipitaciones precedentes. Esta característica se observa principalmente en el agua superficial la cual responde directamente al balance hídrico, no así en el agua subterránea donde las variaciones son a largo plazo. La CE en aguas superficiales se triplica desde las nacientes hasta la desembocadura (yendo desde 0,13 a 0,67 mS/cm), en cambio en el agua subterránea la CE aumenta desde 0,75 en la cabecera hasta 14,8 mS/cm en la desembocadura.

Por su parte, el muestreo de noviembre representa en el balance hídrico diario un momento en que los cinco meses precedentes la reserva del suelo es prácticamente máxima dominando el escurrimiento superficial y donde aún la evapotranspiración es baja en relación a la precipitación. Estas características con dominio de escurrimiento superficial y baja concentración de sales por evapotranspiración explican los bajos contenidos salinos que ocurren principalmente en el agua superficial del sector de cabeceras (variando su CE desde valores mínimos de 0,06 en cabecera hasta 0,54 mS/cm en la zona de desembocadura) donde el aporte desde la descarga subterránea es proporcionalmente menor. Se destaca que los tributarios del sector sudoeste presentan menor salinidad, la cual podría estar dando indicios de que existe un dominio del escurrimiento superficial en estos sectores producto de la impermeabilización que ocasiona la zona hortícola con invernáculos (Delgado et al., 2018).

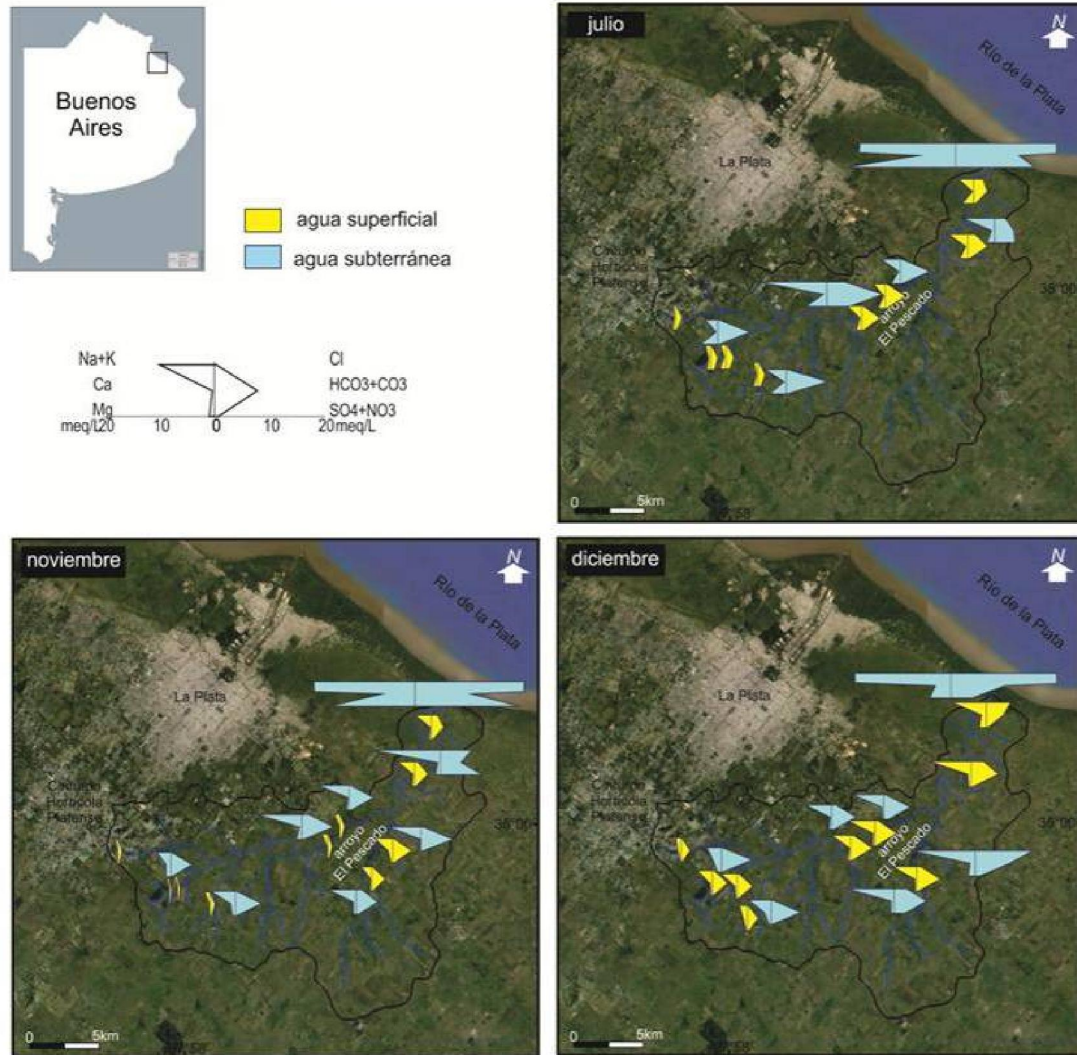


Figura 1. Ubicación del área de estudio. Gráficos de Stiff ilustrando la concentración de iones mayoritarios (meq/L) para los distintos sitios en los tres muestreos estudiados.

Por último, en el muestreo de diciembre comienza a incrementarse el contenido salino en el agua superficial (aumentando el valor del CE desde 0,22 en la zona de cabecera hasta 1,32 mS/cm en la desembocadura de la cuenca) producto de que la reserva del suelo es menor, y por ende el escurrimiento superficial tiende a ser menor. A su vez, la evapotranspiración adquiere mayor relevancia en esta época del año. Al igual que en los muestreos anteriores estas características se evidencian en el agua superficial, no así en la subterránea cuya química es menos variable.

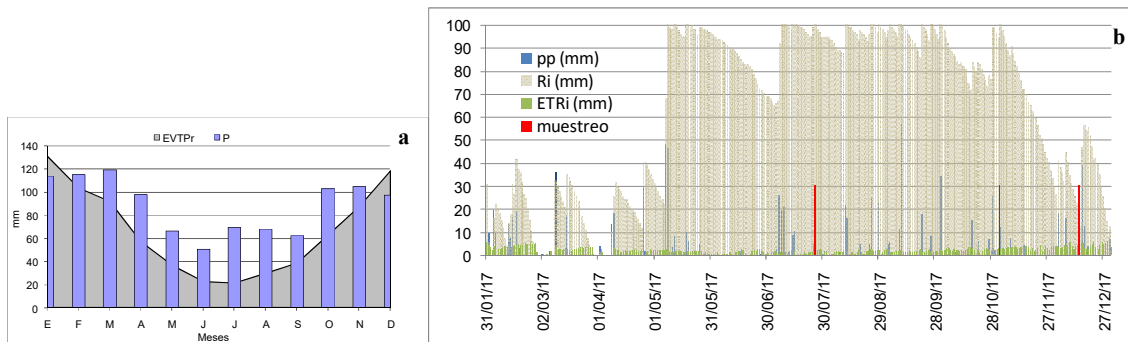


Figura 2. a) Balance hídrico anual para el periodo 1987-2016 (extraído de Delgado et al., 2018) y b) balance hídrico para el periodo estudiado.



Conclusiones

Los resultados obtenidos ponen en evidencia cómo las variaciones en los balances hídricos a corto plazo condicionan la química del agua superficial. Asimismo, existen indicios de que la impermeabilización del suelo ocasionada por la actividad hortícola también ejerce influencia sobre el escurrimiento superficial dentro del balance hídrico, reflejándose en la química del agua. Por su parte, la química del agua subterránea si bien varía espacialmente, no presenta variaciones importantes en relación al balance hídrico considerando el periodo muestreado, lo que indicaría que los cambios a corto plazo no tienen influencia de relevancia en la misma.

Bibliografía

- APHA**, 1998. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation. 20th ed. Washington, DC.
- Carol, E., Kruse, E., Laurencena, P., Rojo, A., Deluchi, M.**, 2012. Ionic exchange in groundwater hydrochemical evolution. Study case: the drainage basin of El Pescado creek (Buenos Aires province, Argentina). *Environmental Earth Sciences*. 65: 421-428.
- Delgado, M.I., Carol, E., Casco, M.A. Mac Donagh, M.E.**, 2018. The Peri-Urban Interface: Hydrological Effects of Anthropogenic Pressure. *Pollution Research*, 37: (May Suppl.): 83-91.
- Simler, R.**, 2009. Diagrammes: Logiciel d'hydrochimie multilangage en distribution libre. Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon. Versión 6.59.
- Thorntwaite, C.W., Mather, J.R.**, 1957. Instructions and tables for computing potential evapotranspiration and the water balance. *Publication in Climatology*, 10: 185-311.



ELEMENTOS TRAZA DISUELTOS EN EL SISTEMA HÍDRICO DEL GLACIAR MANSO, RÍO NEGRO, ARGENTINA

DISSOLVED TRACE ELEMENTS IN THE MANSO GLACIER HYDROLOGICAL SYSTEM, RÍO NEGRO, ARGENTINA

Sepúlveda, Laura¹; Lecomte, Karina^{1,2}; Pasquini, Andrea^{1,2} y Temporetti, Pedro³

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET – UNC. Av. Vélez Sarsfield 1699 (X5016GCB), Córdoba, Argentina, ²Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, UNC. ³Instituto de investigaciones en biodiversidad y medioambiente (INIBIOMA), CRUB – CONICET. Quintral 1250, (8400) San Carlos de Bariloche, Argentina.

l.sepulveda@conicet.gov.ar

Resumen

En el marco de un estudio integral cuyo objetivo es analizar la dinámica geoquímica e hidrológica del sistema hídrico del río Manso, se presentan aquí los resultados hidroquímicos referidos a la concentración y distribución de elementos traza y elementos de tierras raras (ETR), de muestras extraídas en 2017. Las concentraciones relativas de elementos traza son variables en relación al promedio composicional de los ríos prístinos del mundo (WA). La cuenca alta presenta, en general, las mayores concentraciones. El mismo comportamiento se observa en los elementos de tierras raras (ETR). Las aguas se encuentran enriquecidas en ETRL, excepto en la cuenca alta, donde están enriquecidas en ETRP. Algunas variables hidroquímicas (por ej., la relación Ca:Sr) indican que la fuente principal de los solutos en el agua de la cuenca alta son minerales carbonatados, mientras que en el resto del sistema se aprecia también la influencia de la alteración de silicatos.

Palabras clave: Hidroquímica, lagos periglaciales, meteorización, ETR.

Introducción

En las aguas naturales, los elementos traza disueltos son aquellos que presentan concentraciones menores a 1 mg/L (por ej. Gaillardet *et al.*, 2014). La meteorización química de las rocas, entre otros procesos, produce la liberación de los elementos traza y ETR, los cuales se hallan generalmente en los minerales accesorios. El estudio de estos elementos en los sistemas fluviales proporciona valiosa información acerca de los procesos de meteorización que tienen lugar en una cuenca. La concentración de elementos disueltos en el agua de ríos de montaña es considerablemente menor a la de los grandes ríos de llanura debido al poco tiempo de contacto agua-roca, la mínima contaminación antrópica y el escaso desarrollo del suelo y sedimentos (por ej., Lecomte, 2006). Se presentan aquí los resultados obtenidos en relación al contenido de elementos traza y ETR disueltos en el sistema hídrico del río Manso (Bariloche, Argentina).

Materiales y métodos

Área de estudio

La cuenca del río Manso se ubica en el noroeste de la Patagonia Argentina, en la provincia de Río Negro (41° 07' y 41° 47' S; 71° 15' y 71° 56' O, Fig. 1). La cuenca se encuentra dentro de la jurisdicción del Parque Nacional Nahuel Huapi y forma parte de un sistema hídrico que cruza a territorio chileno hasta desaguar en el océano Pacífico. Las nacientes del río Manso se encuentran en la vertiente Argentina del Cerro Tronador (3.478 m.snm) y forman una serie de arroyos que se unen formando el río Manso Superior. Estos arroyos discurren sobre la Formación Tronador compuesta por basaltos olivínicos, andesitas, conglomerados y areniscas. Luego el río atraviesa una serie de lagos, fluyendo sobre tonalitas y granodioritas hornbléndicas del Batolito Patagónico Cordillerano (BPC) y/o brechas y lavas andesíticas, hornfels, areniscas y conglomerados del Complejo Volcánico-Sedimentario Cordillerano (CV-SC). En la cuenca baja el río Manso recibe el aporte de los ríos Villegas y Foyel antes de atravesar la cordillera por el Paso del Manso (caudal estimado de 145 m³/s). El clima de la región es frío y húmedo con una temperatura media anual de 7,8°C. Los vientos predominantes

son del oeste y al ser interceptados por la Cordillera de los Andes pierden la mayor parte de la humedad, lo cual crea un gradiente de precipitación en la región patagónica muy marcado que varía desde 3000 mm/año al oeste hasta 500 mm/año hacia el este. Las precipitaciones, tanto pluviales como nivales, se concentran en los meses de mayo a julio y, junto con el agua de deshielo, alimentan al sistema del río Manso.

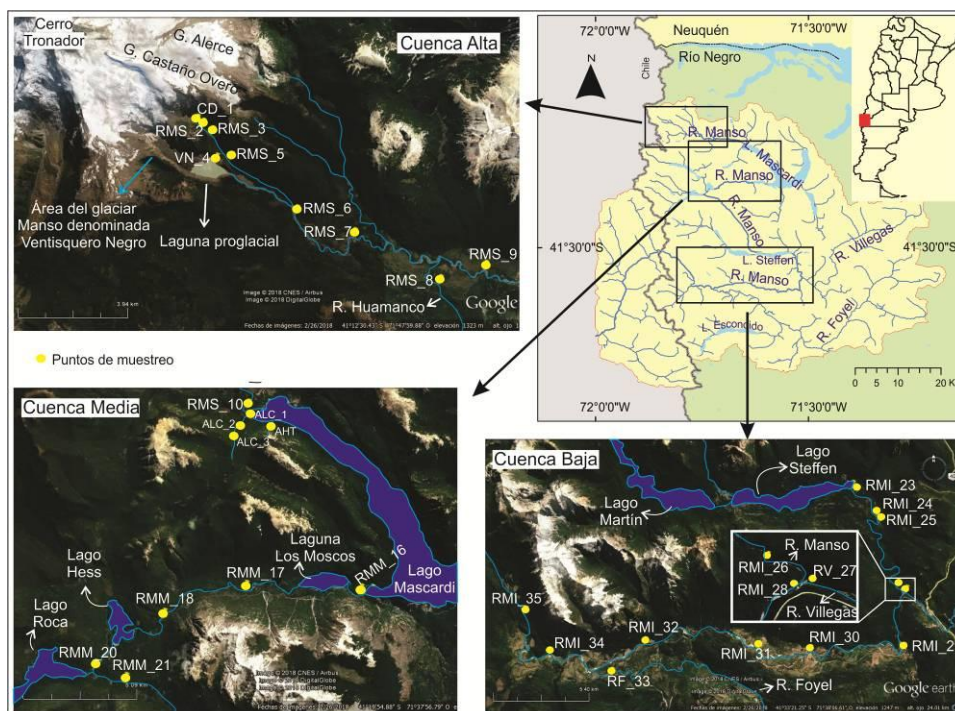


Figura 1. Ubicación de los puntos de muestreo.

Muestreo y determinaciones analíticas

Se analizaron un total de 40 muestras de agua recolectadas en el año 2017 representativas de las cuencas, alta, media y baja del río Manso y sus afluentes (Fig. 1). Asimismo, se tomaron muestras de agua de una laguna proglacial próxima al glaciar Manso y de los lagos periglaciares del sistema. Se utilizaron técnicas de muestreo y métodos analíticos estándares para todas las determinaciones (Rice *et al.*, 2012). In situ se midió temperatura, pH, Eh, conductividad eléctrica (CE) y sólidos totales disueltos (STD), y se determinó la alcalinidad. Las muestras se tomaron en botellas plásticas, y fueron refrigeradas y transportadas adecuadamente al laboratorio. Los aniones mayoritarios fueron determinados mediante cromatografía iónica y los cationes mayoritarios, elementos traza y ETR, por espectrometría de masas (ICP-MS).

Resultados

La hidroquímica mayoritaria del sistema del río Manso fue analizada por Sepúlveda *et al.* (2018), quienes determinaron que las aguas son diluidas, con concentraciones de STD entre 13,7 y 58,1 mg/L. Son aguas neutras a ligeramente alcalinas (pH promedio de $7,5 \pm 0,3$). Los valores de CE, varían entre 22,4 y 115,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con una media de $59,1 \pm 17,9 \mu\text{S}/\text{cm}$. De los cationes mayoritarios, el Ca^{2+} es dominante en toda la cuenca; mientras que el HCO_3^- es el anión dominante, con excepción de la laguna proglacial y aguas abajo de ésta (cuenca alta), donde el SO_4^{2-} alcanza mayores concentraciones.

Con el fin de analizar el patrón general de distribución de elementos traza disueltos en el sistema del río Manso, las concentraciones fueron normalizadas a aquellas de la corteza continental superior (CCS, McLennan, 2001, Fig. 2) y al promedio composicional de ríos prístinos del mundo (WA, por sus siglas en inglés, Gaillardet *et al.*, 2014, Fig 3). En la figura 2 se incluyen además las concentraciones normalizadas de rocas volcánicas de la región (Tobal, 2015). En general, las concentraciones relativas de las rocas volcánicas son similares a las de

CCS, con excepción del Mn y el As, que se encuentran enriquecidos, mientras que el Rb, Cs, Ti y en menor medida el Ba, Pb, Th y U se encuentran deprimidos. Si bien las concentraciones disueltas normalizadas a CCS responden en general a la diferente movilidad de los elementos, algunas anomalías registradas en las rocas se ven reflejadas en las aguas (por ej., As). Además, se advierte claramente que el patrón de distribución de elementos traza disueltos es similar al WA, aunque las concentraciones normalizadas son inferiores en la mayor parte de la cuenca, como se aprecia con más detalle en la figura 3.

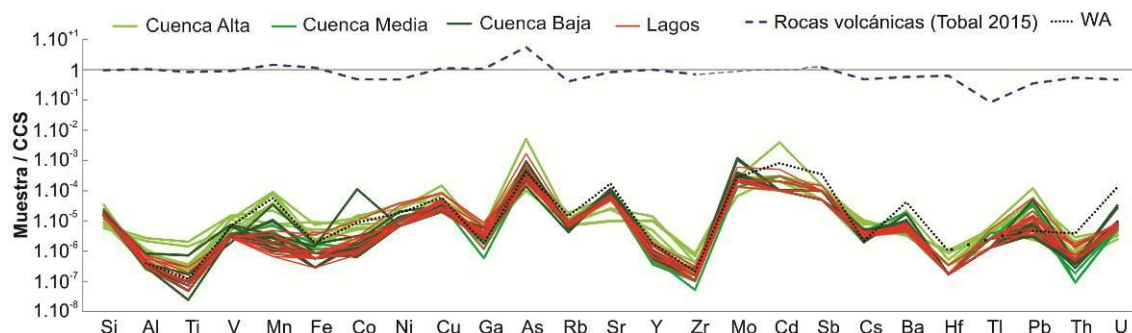


Figura 2. Diagrama multielemental normalizado a CCS de las aguas del sistema del río Manso. Se incluyen rocas volcánicas de la región y el WA para comparación.

En la figura 3 se observa que en la cuenca alta se presentan las mayores variaciones de las concentraciones normalizadas. En el resto de la cuenca, se aprecia un patrón común con variaciones menores. En general, los elementos Mn, Ti, Co, As, Pb e Y son los que muestran la mayor variabilidad (hasta 2 órdenes de magnitud). Por otro lado, el Mn, Co, Th y U son los elementos que presentan las menores concentraciones relativas, mientras que el Pb y Ti se encuentran más concentrados en relación al WA. Ambos elementos se encuentran en los minerales accesorios del área como sulfuros para el caso del Pb y Ti-Augita para el caso del Ti. Además, al igual que en la figura 2, se observa que las aguas de la cuenca alta son, en general, las que se encuentran más concentradas, disminuyendo sus concentraciones aguas abajo y en los lagos.

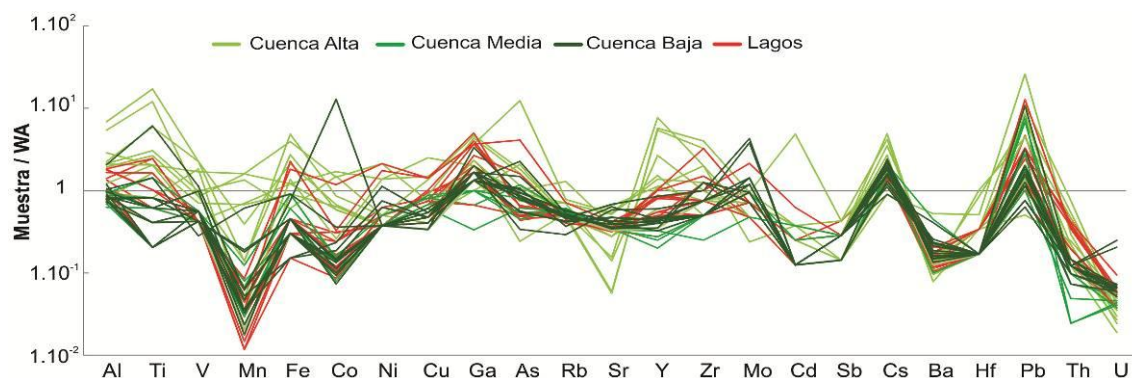


Figura 3. Concentraciones de elementos traza disueltos en el sistema del río Manso normalizadas al WA.

Se analizaron diversas relaciones elementales y sólo se observó una correlación positiva significativa entre el Ca y el Sr ($r^2 = 0,85$). La relación Ca:Sr es útil para evaluar el origen de los solutos y diferenciar los que provienen de la meteorización de rocas carbonáticas de aquellos originados a partir de la alteración de silicatos, ya que estos grupos minerales tienen proporciones diferentes de Ca:Sr (Blumm *et al.*, 1998). En la figura 4a se representan estas relaciones que indicarían que la fuente principal de los solutos en el agua de la cuenca alta son minerales carbonatados, (por ej., en la laguna proglacial Ca:Sr = 0,90), mientras que en el resto del sistema se aprecia también la influencia de la meteorización de silicatos (Ca:Sr = 0,66).

La Σ ETR disueltos en el agua del sistema del río Manso varía entre 0,15 y 1,59 $\mu\text{g/L}$, con un valor medio de $0,60 \pm 0,36 \mu\text{g/L}$. La figura 4b corresponde al diagrama multielemental de ETR disueltos, normalizados al WA. Al igual que los otros elementos traza, la cuenca alta y los lagos presentan las mayores concentraciones y también la mayor variabilidad. Las concentraciones

normalizadas disminuyen aguas abajo, particularmente en la cuenca media, probablemente debido a procesos de adsorción en arcillas, partículas coloidales orgánicas u óxidos e hidróxidos de Fe y Mn (por ej., García *et al*, 2007). El fraccionamiento de ETR se analizó mediante las relaciones La_N/Yb_N , donde N denota normalización a CCS. Las aguas que fluyen por las cabeceras de la cuenca se encuentran enriquecidas en ETRP ($La_N/Yb_N < 1$), al contrario que en el resto de la cuenca, donde se registró un enriquecimiento relativo de ETRL ($La_N/Yb_N > 1$).

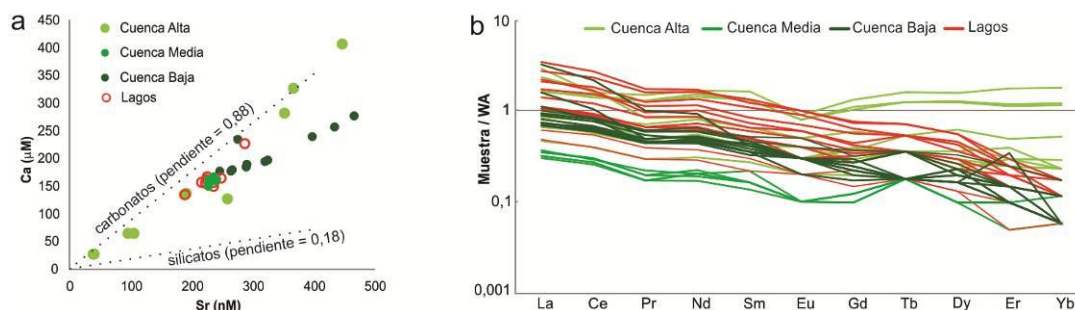


Figura 4. a) concentraciones de Ca vs Sr y b) concentraciones de elementos traza disueltos en el sistema del río Manso.

Conclusiones

Los elementos traza disueltos en el sistema del río Manso presentan un patrón de distribución semejante al de los ríos prístinos del mundo, aunque evidencian en general menores concentraciones, con la excepción de algunos elementos, como el Pb y el Ti, que superan en ~1 orden de magnitud los valores medios del WA, se infiere que la fuente de estos elementos son las rocas de la región. Se observó que las aguas más diluidas (en términos de STD) son las que presentan las mayores concentraciones de elementos traza y ETR disueltos. Esto ocurre en la cuenca alta, donde se ha identificado una fuente de solutos predominantemente carbonática. Aguas abajo y en los lagos analizados las concentraciones de elementos traza disminuyen y se observa además un aporte mixto de solutos, con una mayor influencia de la meteorización de silicatos que en la cuenca alta. Se están realizando modelaciones hidroquímicas a fin de determinar más detalladamente y cuantificar los procesos de meteorización que imprimen la señal química de las aguas del sistema.

Bibliografía

- Blum, J. D., Gazis, C. A., Jacobson, A. D., y Page Chamberlain, C., 1998. Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline Series. *Geology*. 26(5): 411-414.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2014. Trace elements in river waters. En: Holland, H.D. and K.K. Turekian (Eds.). *Treatise on Geochemistry*, 2nd edn. Elsevier, 7.7: 195-235, Oxford.
- García, M. G., Lecomte, K. L., Pasquini, A. I., Formica, S. M., y Depetris, P. J., 2007. Sources of dissolved REE in mountainous streams draining granitic rocks, Sierras Pampeanas (Córdoba, Argentina). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71(22): 5355-5368.
- Lecomte K. L., 2006. Control geomorfológico en la geoquímica de ríos de montaña, Sierras Pampeanas, Provincia de Córdoba, República Argentina. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba.
- McLennan, S. M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2 Paper number 2000GC000109
- Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D. y Clesceri, L., 2012. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed. American Water Works Assn, 1496 p.
- Sepúlveda, L. D., Lecomte, K. L., Temporetti, P., Pasquini, A. I., y Echegoyen, C. V., 2018. Análisis hidroquímico preliminar en la cuenca del río Manso, Río Negro Argentina. XIV Congreso Latinoamericano de Hidrogeología, X Congreso Argentino de Hidrogeología y VIII Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la hidrogeología subterránea.
- Tobal, J. E., 2016. Estructura de los Andes Patagónicos Septentrionales entre los 41°30' y los 42°30' S. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.



HIDROQUÍMICA DE LOS RÍOS DE LA COSTA RIOJANA Y SU RELACIÓN CON LAS UNIDADES LITOLÓGICAS, SIERRA DE VELASCO, ARGENTINA

HYDROCHEMISTRY OF THE COSTA RIOJANA RIVERS AND ITS RELATIONSHIP WITH THE LITHOLOGY, SIERRA DE VELASCO, ARGENTINA

Uran, Gimena M.¹; Pasquini, Andrea I.²; Larrovere, Mariano A.^{1,3}; Bia, Gonzalo L.²

¹CRILAR-CONICET; ²CICTERRA-CONICET-UNC; ³CENIIT-UNLaR

gimeuran@gmail.com

Resumen

En este trabajo se analiza la hidroquímica de los ríos de la Costa Riojana (sector noroccidental de la Sierra de Velasco) con el fin de identificar las fuentes de solutos, así como los factores que condicionan la concentración y distribución de fluoruro disuelto. Sobre muestras de agua obtenidas en marzo-abril de 2018 se determinaron parámetros físico-químicos, iones mayoritarios y elementos traza; asimismo se midió el contenido de flúor en muestras de roca. Las aguas son diluidas, ligeramente alcalinas y se clasifican como bicarbonatadas-cálcicas. De sur a norte del área estudiada se registraron concentraciones crecientes de fluoruro disuelto (desde <1mg/L hasta ~3,65 mg/L respectivamente), coincidentes con mayores contenidos de F determinados en las rocas (desde 0,01% al sur hasta 0,12% al norte). Los resultados preliminares indicarían que existe un marcado control litológico en la concentración de fluoruro en las aguas que drenan por los cursos de la Costa Riojana.

Palabras clave: Hidroquímica, Flúor, Interacción agua-roca, Sierra de Velasco.

Introducción

En la provincia de La Rioja, diez localidades forman parte del departamento Castro Barros (Costa Riojana), ubicadas sobre el faldeo oriental del sector noroccidental de la Sierra de Velasco. De norte a sur son: San Pedro, Santa Vera Cruz, Anjullón, Los Molinos, Anillaco, Aminga, Chuquis, Pinchas, Agua Blanca y Las Peñas (Fig. 1). El suministro de agua potable en estas localidades es a partir de ríos que bajan desde la Sierra de Velasco. Desde Anillaco hacia el norte se registran numerosos casos de fluorosis dental en los habitantes, mientras que hacia el sur esta problemática tiende a desaparecer. En coincidencia, a la latitud de Anillaco y hacia el norte, afloran rocas graníticas de edad carbonífera, denominadas como "Plutón La Costa" (PLC, Alasino et al. 2006; 2010), donde se reconoce la presencia de minerales accesorios ricos en F (turmalina, fluorapatita, micas). Hacia el sur y oeste de esta zona, se presentan rocas graníticas deformadas y sin deformar de edad ordovícica denominadas "Ortogneis Antinaco", cuya mineralogía es similar al del PLC, con excepción de la diferencia en el contenido y composición de las fases minerales accesorias (Grosse et al., 2009; 2011; Larrovere et al. 2016). La existencia de fluorosis dental en los pobladores de esta región sugiere concentraciones de F superiores al valor límite recomendado para el agua potable por el Código Alimentario Argentino (CAA, 2012), el cuál determina concentraciones de fluoruro máximas de 0,7 a 1,0 mg/L para regiones con climas cálidos (como es el caso de la provincia de La Rioja). Cuando las concentraciones de F⁻ superan estos límites, la ingesta durante períodos prolongados puede producir enfermedades tales como fluorosis dental y fluorosis ósea (WHO, 2011; Hidalgo Gato-Fuentes et al., 2007). El objetivo de este trabajo es analizar la hidroquímica de los ríos que drenan la Costa Riojana a fin de determinar el origen de los solutos, con especial interés en el estudio de los factores que controlan la concentración y distribución de fluoruro disuelto.

Materiales y métodos

En campaña se obtuvieron datos para confeccionar un mapa geológico base de la zona de estudio y se tomaron muestras de las distintas litologías reconocidas para la realización de posteriores análisis petrológicos y geoquímicos. Además, se extrajeron muestras de agua de ríos y arroyos sobre las que se realizaron determinaciones de rutina in situ por métodos estándares (pH, temperatura del agua, conductividad eléctrica -CE-, alcalinidad). Las muestras fueron filtradas con filtros de membrana de acetato de celulosa (tamaño de poro 0,22 µm), la alícuota para la determinación de cationes fue

acidificada con HNO_3 ultra puro hasta alcanzar un $\text{pH} < 2$. Fueron almacenadas a 4°C en botellas previamente lavadas. Posteriormente, se determinaron aniones mayoritarios mediante cromatografía de iones, y cationes mayoritarios y elementos traza mediante el método ICP/MS. Adicionalmente, se midió el ion fluoruro mediante un electrodo selectivo marca Orion. En cuanto a las muestras de roca, se realizaron cortes delgados para reconocimiento de mineralogía y texturas, y en 6 de ellas se realizó chancado (tamaño de triturado de 1-2 mm), cuarteo y molienda fina (Molienda en Herzog - Pulverisette 9); finalmente, fueron enviadas para determinación del contenido de flúor en roca mediante el método FUS-ISE.

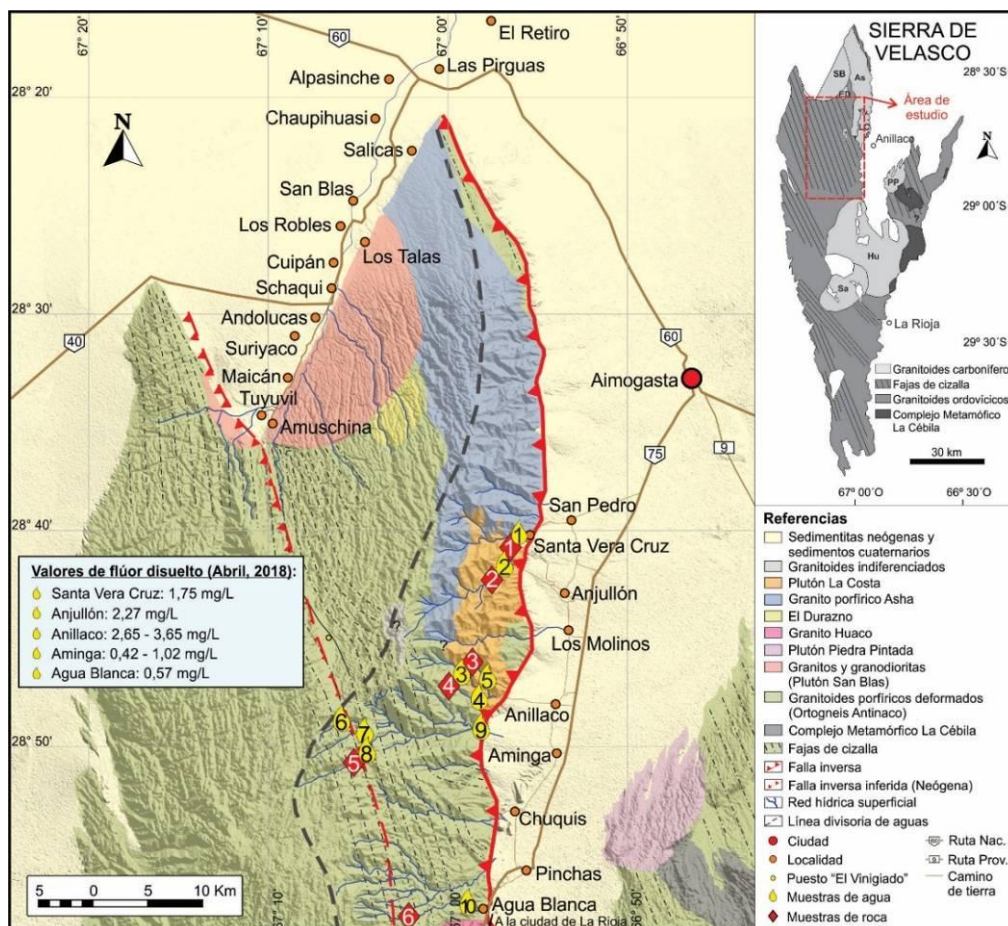


Figura 1. Mapa litológico del sector norte de la Sierra de Velasco (modificado a partir de Larrovere et al., 2016). Se muestra la ubicación de las muestras de agua (símbolos amarillos) y roca (rombos rojos).

Resultados

Las aguas de los ríos y arroyos de la Costa Riojana son diluidas y ligeramente alcalinas, con una concentración máxima registrada de STD de 116,2 mg/L (Tabla 1). Las concentraciones de iones mayoritarios se presentan en la tabla 2. En relación con su composición catiónica, los iones presentan un orden de abundancia, en términos de meq/L, caracterizado por $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$; mientras que su composición aniónica está representada por $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; lo que permite clasificarlas como bicarbonatadas-cálcicas (Fig. 2a, diagrama de Piper, 1944). En el diagrama de Gibbs (1970, Fig. 2b), las aguas analizadas quedan representadas en la parte central del "boomerang", esto es, en el campo dominado por la meteorización de silicatos. El Ca^{2+} y Na^+ pueden explicarse por la disolución incongruente de plagioclasa; mientras que el Mg^{2+} y K^+ serían liberados durante la meteorización de biotita, y feldespato potásico (en el caso del K^+). Estos minerales han sido reconocidos en las rocas aflorantes en toda la región. La tabla 2 incluye también las concentraciones de fluoruro disuelto en las aguas analizadas. En las muestras de agua tomadas en las localidades de Santa Vera Cruz, Anjullón y Anillaco (Tabla 2, N° 1 al 5), las concentraciones de fluoruro disuelto están por encima de 1 mg/L, estos valores superan los límites establecidos en el CAA para consumo de agua potable en regiones de clima cálido, como es el caso de la provincia de La Rioja. Por el contrario,

hacia el sur, en Aminga y Agua Blanca (tabla 2, N° 6 a 10) los valores son similares o inferiores al máximo permitido.

Tabla 1. Muestras tomadas durante marzo-abril 2018, ordenadas por localidades de norte a sur.

N°	Nombre	Fecha muestreo	Localidad	pH	TDS (mg/L)	CE (µs/cm)
1	R-SAN-5-1	18/4/2018	Santa Vera Cruz	7,90	90,8	181,6
2	R-ANJ-2-3	28/3/2018	Anjullón	7,59	45,9	92,6
3	R-ANI-3-1	29/3/2018	Anillaco	7,50	50,6	101,4
4	R-ANI-3-3	29/3/2018	Anillaco	7,72	61,8	123,5
5	R-ANI-3-4	29/3/2018	Anillaco	7,90	116,2	231
6	R-AMI-1-1	23/3/2018	Aminga	7,55	114,9	220
7	R-AMI-1-2	24/3/2018	Aminga	7,54	99,0	197,5
8	R-AMI-1-3	24/3/2018	Aminga	7,86	99,5	198,8
9	R-AMI-1-4	9/4/2018	Aminga	7,64	88,1	176,2
10	R-BLA-4-1	10/4/2018	Agua Blanca	7,70	75,1	114,6

En cuanto a los valores de F contenidos en roca, se observan los mayores porcentajes para muestras obtenidas en Santa Vera Cruz, Anjullón y Anillaco (Tabla 3, N° 1 a 4), mientras que en Aminga y Agua Blanca los valores son inferiores (Tabla 3, N° 5 y 6). En concordancia, en las rocas que afloran en el sector más septentrional se han reconocido fases minerales accesorias portadoras de flúor como turmalina, apatita y micas.

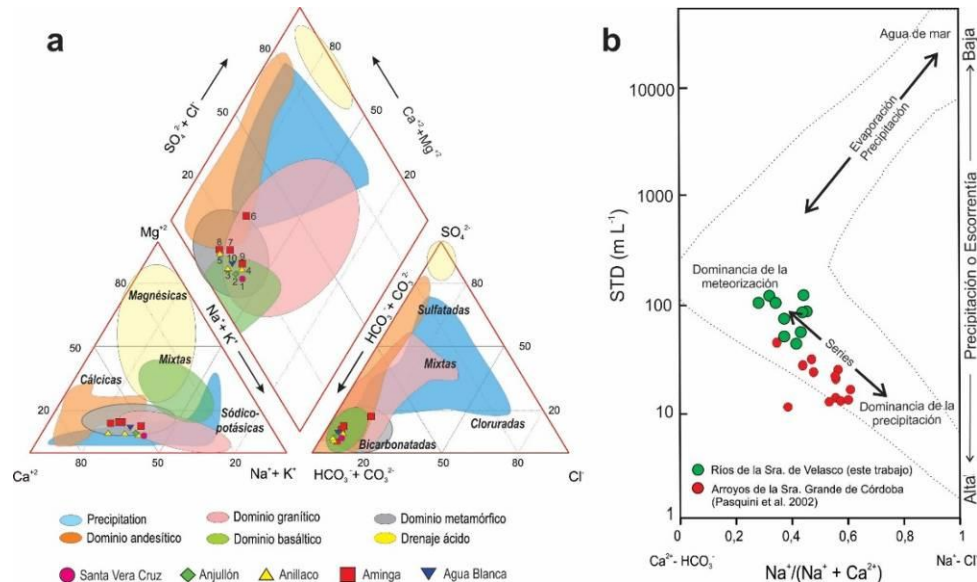


Figura 2. a) Clasificación química de las aguas de la Costa Riojana según el diagrama de Piper (1944). Se incluyen los campos determinados por Depetris et al. (2014) para aguas de diferentes orígenes. b) Diagrama de Gibbs (1970) para las aguas estudiadas; arroyos de las Sierras Pampeanas de Córdoba se incluyen como comparación.

Tabla 2. Valores de iones mayoritarios y concentraciones de flúor disuelto en mg/L. Los valores indicados en rojo están por encima de los límites permitidos por el CAA para consumo de agua potable.

N°	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻
1	17,50	3,48	1,87	21,4	4,51	46,36	6,57	1,75
2	9,42	1,21	1,26	12,8	1,86	64,66	4,36	2,27
3	8,17	1,11	1,18	13,7	1,32	120,78	3,64	2,65
4	11,40	1,25	1,28	14,6	2,24	67,10	4,19	2,87
5	24,10	1,46	2,37	30,5	3,03	107,36	5,45	3,65
6	16,60	3,18	5,02	34,3	4,25	100,04	7,77	0,49
7	12,90	2,81	3,75	24	3,04	84,18	11,16	0,42
8	18,30	4,14	6,14	45	5,38	164,70	8,88	0,54
9	14,50	2,17	2,78	18,6	2,99	97,60	11,60	1,02
10	11,20	2,90	2,40	18,5	2,28	95,16	8,14	0,57

Tabla 3. Valores de flúor en roca, método FUS-ISE (límite de detección 0,01).

N°	Muestra	Localidad	Valores de F en roca (%)
1	GU-SAN-23	Santa Vera Cruz	0,05
2	GU-ANJ-19	Anjullón	0,07
3	GU-ANI-20	Anillaco	0,05
4	GU-ANI-21	Anillaco	0,12
5	GU-AMI-17	Aminga	0,01
6	GU-BLA-22	Agua Blanca	< 0,01

Conclusiones

Las aguas de los ríos y arroyos que drenan la Costa Riojana (Sierra de Velasco) son diluidas, ligeramente alcalinas y de composición bicarbonatada-cálcica, no registrándose diferencias significativas en toda la región estudiada. La señal química disuelta deriva principalmente de la meteorización de las rocas de la región. Por el contrario, en relación con las concentraciones de fluoruro disuelto, los cursos de agua que drenan la región norte del área estudiada registran concentraciones más elevadas que aquellos ubicados hacia el sur. En las rocas que afloran en el sector más septentrional, esto es, en Santa Vera Cruz, Anjullón y Anillaco, se han reconocido fases minerales accesorias portadoras de flúor y se han determinado contenidos de flúor superiores a aquellos determinados en las litologías presentes hacia el sur. Así, los datos obtenidos hasta el momento indicarían que las mayores concentraciones de fluoruro de los ríos de Santa Vera Cruz, Anjullón y Anillaco, podría deberse a la meteorización de los minerales accesorios portadores de flúor. Futuros estudios estarán orientados a la realización de análisis químicos en los minerales de interés, así como modelados hidroquímicos, que permitirían cuantificar el aporte de flúor de las fases minerales involucradas.

Bibliografía

- Alasino, P.H., Dahlquist, J.A., Galindo, C., Casquet, C.,** 2006. Plutón La Costa, una expresión de magmatismo tipo-S en el sector noreste de la sierra de Velasco, Sierras Pampeanas, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 61, 161-170.
- Alasino, P.H., Dahlquist, J.A., Galindo, C., Casquet, C., Saavedra, J.,** 2010. Andalusite and Na- and Li- rich cordierite in the La Costa pluton, Sierras Pampeanas, Argentina: textural and chemical evidence for a magmatic origin. *International Journal of Earth Sciences* 99, 1051-1065.
- Código Alimentario Argentino.,** 2012. Capítulo XII, Artículos: 982 al 1079 - Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas.
- Depetris, P.J., Pasquini, A.I., Lecomte, K.L.,** 2014. *Weathering and the Riverine Denudation of Continents*. Springer, Berlin, pp. 95.
- Gibbs, R.J.,** 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170: 1088-1090.
- Grosse, P., Söllner, F., Báez, M.A., Toselli, A.J., Rossi, J.N., de la Rosa, J.D.,** 2009. Lower Carboniferous post-orogenic granites in central-eastern Sierra de Velasco, Sierras Pampeanas, Argentina: U-Pb monazite geochronology, geochemistry and Sr-Nd isotopes. *International Journal Earth Sciences* 98, 1001-1025.
- Grosse, P., Bellos, L.I., de los Hoyos, C.R., Larrovere, M.A., Rossi, J., Toselli, A.J.,** 2011. Across-arc variation of the Famatinian magmatic arc (NW Argentina) exemplified by I-, S- and transitional I/S-type Early Ordovician granitoids of the Sierra de Velasco. *Journal of South American Earth Sciences* 32, 110-126.
- Hidalgo-Gato Fuentes, I., Duque de Estrada Riverón, J., Mayor Hernández, F., Zamora Díaz, J.D.,** 2007. Fluorosis dental: no sólo un problema estético. *Revista Cubana de Estomatología*, 44, 1-12.
- Larrovere, M.A., Alasino, P.H., Baldo, E.G.,** 2016. La faja de cizalla dúctil doble-vergente del noroeste de la Sierra de Velasco, Argentina: Deformación de la corteza media durante la Orogenia Famatiniana. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 73, 117-133.
- Pasquini A.I., Grosso L., Mangeau A. y Depetris P.J.,** 2002. Geoquímica de ríos de montaña en las Sierras Pampeanas: I. Vertientes y arroyos del batolito de Achala, provincia de Córdoba, Argentina. *Rev. Asoc. Geol. Argent.* 57, 437-444.
- Piper, A.,** 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Transactions, American Geophysical Union*, 25, 914-923.
- World Health Organization,** 2011. Guidelines for drinking-water quality. 4° Edition.



UNA INTERPRETACION DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA VARIABILIDAD DE LA ALCALINIDAD EN EL RÍO PARANÁ MEDIO (ARGENTINA)

AN INTERPRETATION OF THE FACTORS INFLUENCING ALKALINITY VARIABILITY IN THE MIDDLE PARANÁ RIVER (ARGENTINA)

Depetris, P.J.¹

¹Academia Nacional de Ciencias, Avenida Vélez Sarsfield 229 – 249, X5000WAA Córdoba, Rep. Argentina

pedro.depetris@gmail.com

Abstract

The multinational Paraná River (drainage basin, $\sim 2.6 \cdot 10^6 \text{ km}^2$; annual discharge, $\sim 500 \text{ km}^3 \text{ y}^{-1}$) has a long ($\sim 900 \text{ km}$) and wide ($\sim 30 - 50 \text{ km}$) flood valley, which occupies its middle and lower stretches. Most of the valley's area (estimated area of $\sim 50000 \text{ km}^2$) holds a myriad of ponds, ox-bows, and channels which, following the seasonal variation of the prevailing discharge regime, exchanges water, dissolved species, sediment, and biological materials with the Paraná's main stem. Exceptional hydrological events (e.g., ENSO-triggered) flood almost totally the expanse of the flood valley. A ten year-long (1965 – 1975) continuous series of alkalinity measurements allowed probing into the mechanisms that determine the observed alkalinity variability -controlled by several biogeochemical processes (e.g., photosynthesis/respiration, nitrification/denitrification, etc.) occurring in the riparian environment-, which are associated with the Paraná's hydrological stage.

Key words: *alkalinity, flood regime, ENSO effect, biogeochemistry.*

Introduction

Properly defined, total alkalinity is “the equivalent sum of the bases that are titratable with a strong acid” (Stumm and Morgan, 1996). In terms of molar concentrations, total alkalinity (A_T) is equal to,

$$A_T = m(\text{HCO}_3^-) + 2m(\text{CO}_3^{2-}) + m(\text{B}(\text{OH})_4^-) + m[\text{H}_3(\text{SiO})_4^-] + m(\text{HS}^-) + m(\text{organic anions}) + m(\text{OH}^-) - m(\text{H}^+),$$

where m is the molar concentration. In most natural waters only carbonate and bicarbonate ions are of significance, because, in comparison, the other ions exhibit very low concentrations. Accordingly, the previous equation shortens to:

$$A_T \approx m(\text{HCO}_3^-) + 2m(\text{CO}_3^{2-})$$

Therefore, in most natural waters, total alkalinity is approximately equal to carbonate alkalinity (Drever, 1997).

A_T is largely dependent on the lithology dominating the headwaters of streams and rivers (e.g., weathered carbonate rocks or hydrolyzed silicates are main sources). Therefore, it is frequent to find in certain rivers a significant correlation between A_T concentration and river discharge. This is not usually the case in large fluvial systems, where hydrological seasonality rules a dynamic water exchange between the lentic environments prevailing in the flood valley – partly mantled with riparian vegetation-, and the lotic conditions of the main river stem. The result of this scenario is a markedly low –or not significant- correlation between the two considered variables.

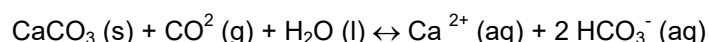
The objective of this communication is to consider the processes which, associated with different hydrologic stages, may affect A_T concentrations in a large river with an extended flood plain, such as the middle and lower Paraná.

Materials and Methods

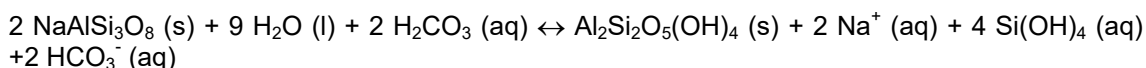
An uncommon ten-year-long data series (1965 – 1975), involving A_T and discharge determined in the middle Paraná River (about 600 km upstream from the mouth) was used in this exercise (Lenardón, 1979). The employed analytical technique involved a titration with a H_2SO_4 standard solution and phenolphthalein (8.3-pH titration endpoint) and methyl orange, as indicators. Argentina's waterways authority supplied the daily river discharge series at the city of Paraná (~600 km upstream from mouth) for the indicated period. Other determined parameters were pH, TDS, color, turbidity, total hardness, Cl^- , and SO_4^{2-} (Lenardón, 1979). Commercially available statistical software allowed data processing.

Results

Given the lithology and climate dominating Paraná's western upper catchments (i.e., Bermejo and Pilcomayo rivers), it is likely that the prevailing reaction controlling A_T production in the Andean headwaters might be the dissolution of carbonates, which results in an A_T increase:



Likewise, in the Brazilian and Paraguayan tropical headwaters, rock weathering (i.e., hydrolysis of silicates) is surely important, in reactions like the weathering of plagioclase, which also increases A_T :



This well-known reaction produces kaolinite as the only solid product. Other reactions, such as nitrification and denitrification, photosynthesis and respiration -among others- contribute to increase or decrease A_T in the Paraná's main stem.

The geomorphological scenario changes drastically when the upper Paraná joins the Paraguay River. The relatively narrow and well-defined river valley characterizing the upper Paraná River becomes an ample flood plain (~30 - 50 km wide) and ~900 km-long. Countless channels, ponds, and ox-bows – in the riparian ecosystems-, often partially mantled with floating vegetation, dissect this singular wetland (Iriondo et al., 2007). This very complex ecosystem is largely dependent on the river's hydrological stage, significantly affecting the chemical variables.

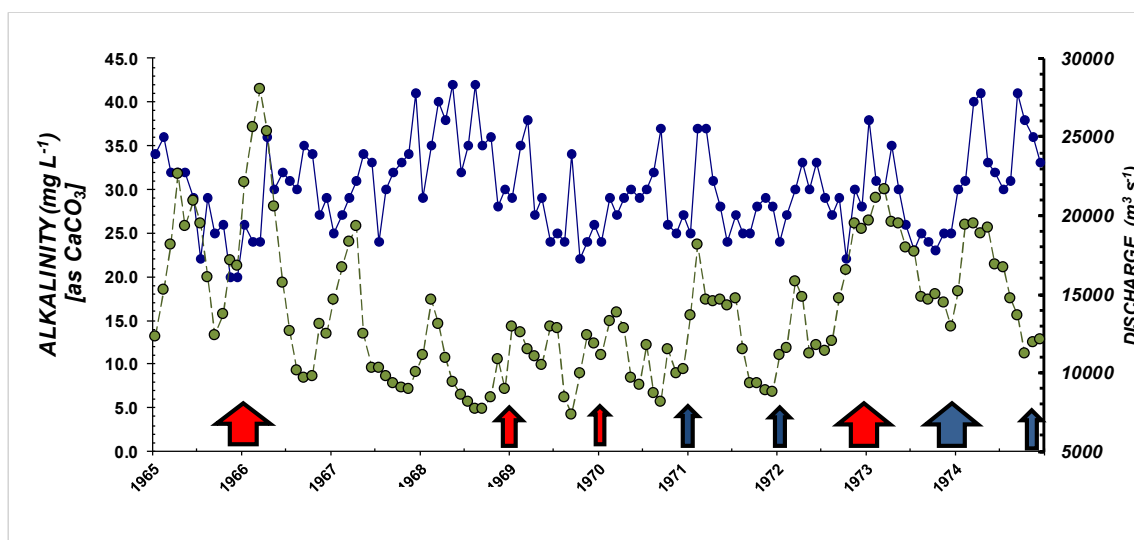


Fig. 1. Variability of alkalinity (blue dots) and discharge (green dots) in the middle Paraná River, ~600 km upstream the mouth. Wide arrows indicate the occurrence of strong El Niño (red) and La Niña (blue) events. Remaining narrower arrows correspond to moderate events. Data from Lenardón (1979). Blue symbols: alkalinity; green: discharge.

Although difficult to interpret, Fig. 1 shows that high, over-the-bank river discharges (i.e., $Q > \sim 17000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, for example, during strong El Niño events), are associated with increased A_T .

While stalled or interrupted during low river stages, the connections between the flood plain and the main stem remain almost permanently operative. High A_T concentrations are also discernible associated with some low discharge periods (e.g., during La Niña events). During such phases, the relative importance of the Bermejo and Pilcomayo rivers as discharge suppliers to the middle Paraná increases, as also does carbonate alkalinity.

Fig. 1 suggests that the correlation between both, A_T and discharge, is not significant ($p > 0.01$). Correlations were low between discharge and other variables routinely used in water analysis, like TDS ($r = -0.166$, $p < 0.05$), turbidity ($r = -0.148$, $p < 0.05$), and filtered color ($r = 0.471$, $p < 0.001$) (Lenardón, 1979).

In order to ease interpretation, the following graph (Fig. 2) was constructed with A_T geometric means and discharge values for an average year. (i.e., of the studied period, 1965 – 1975).

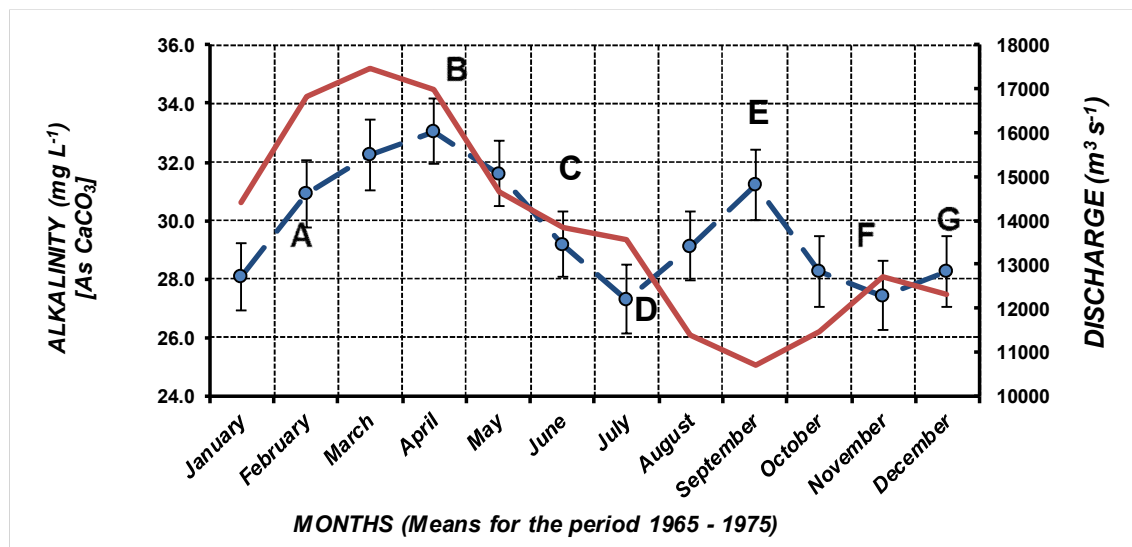
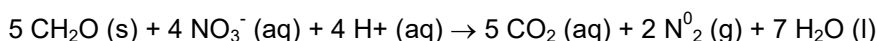
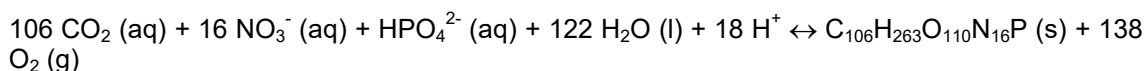


Fig.2. Middle Paraná hydrograph (arithmetic means, red line) and A_T (geometric means, blue line) for the 1965 – 75 period. Letters correspond to processes explained in the text. Error bars for A_T are \pm one (geometric) standard deviation.

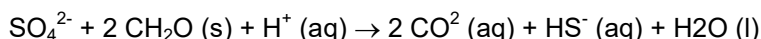
A significant covariance is observable in Fig. 2 for the period January – July. Summer rains mobilize the products of mineral weathering which are, most likely, the main factors increasing A_T . Several other processes may participate increasing A_T , such as denitrification, (A):



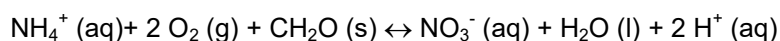
Over-the-bank flooding flushes out water accumulated in the wetland (i.e., notice the one-month lag between both variables in Fig. 2) for months (or even years). Due to the consumption of H^+ , A_T increases through denitrification and by means of the assimilation of nitrate ions into photosynthesis (B):



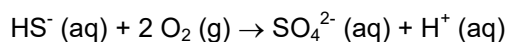
Another mechanism likely to participate in A_T increase is the reduction of sulfate:



The water and nutrients exchange between the flood plain and the main channel decreases as discharge decreases. Ponds and channels become partially disengaged from the river's main stem; nitrification increases, lowering A_T (C and D):



In deeper ponds, the oxidation of sulfide may also contribute to the A_T decrease (D):



Decreasing discharges cause a decrease in the mobilization of weathering products, lowering A_T concentration.

Starting in August, the scenario changes and both variables become significantly opposed (Fig. 2). Soon, austral spring restarts the assimilation of nitrate ions into the photosynthesis processes, causing an A_T increase due to H^+ consumption (E); A_T -rich waters due to the promoted photosynthetic activity in ponds and ox-bows flow back towards the Paraná's main stem. Reduced discharge also contributes to increase the concentration of the nutrient pool supplied by the river's upper drainage basins.

However, the processes of photosynthesis and respiration are coupled by assimilation of NO_3^- , and HPO_4^{2-} . The assimilation of NH_4^+ during photosynthesis causes the production of H^+ , which leads to a decrease of A_T (F). In November-December, discharge starts a swelling rate and A_T begins the austral summer increasing trend (G).

Conclusions

Several biogeochemical reactions occurring mostly in the Paraná's lentic realm -closely linked to the river's hydrological stage- appear to be significant factors in controlling the variability of A_T concentrations determined in the middle Paraná main stem or lotic system. Although it is not possible to establish the relative significance of each mechanism (e.g., photosynthesis/respiration, nitrification/denitrification, etc.), this exercise should be seen as an approach to understand the association between the river's hydrological stage and the resulting biogeochemical processes.

Bibliography

- Drever, J.I.**, 1997. The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments, 3rd ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, 436 pp.
- Iriondo, M.H., Paggi, J.C., Parma, M.J. (Eds.)**, 2007. The Middle Paraná River: Limnology of a Subtropical Wetland. Springer-Verlag, Berlin, 382 pp.
- Lenardón, A.M.L.**, 1979. Análisis por computadora de datos hidroquímicos secuenciales – Su aplicación para el río Paraná. Tesis doctoral. Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Ingeniería Química, 320 pp.
- Stumm, W., Morgan, J.J.**, 1996. Aquatic Environment. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed. Wiley-Interscience, New York, 1022 pp.



ESTUDIOS XANES Y μ -FRX DEL ARSÉNICO Y METALES PESADOS EN EFLORESCENCIAS SALINAS ASOCIADAS CON RESIDUOS MINEROS DE LA MINA CONCORDIA (SALTA)

XANES AND μ -XRF STUDY OF ARSENIC AND HEAVY METALS IN EFLORESCENCES ASSOCIATED WITH MINE WASTES OF THE LA CONCORDIA MINE (SALTA)

Nieva, N. Eugenia¹; Borgnino, Laura¹; Garcia, M. Gabriela¹.

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET - Universidad Nacional de Córdoba, Argentina

nancyeugenianieva@gmail.com

Resumen

Las eflorescencias salinas se distribuyen ampliamente en el pasivo ambiental de la Mina Concordia y representan sumideros importantes de As y de metales pesados. En este trabajo se propone determinar la especiación de As en los minerales presentes en estas eflorescencias, así como identificar la presencia de minerales portadores de metales pesados (Pb, Zn, Cu, Fe). Mediante el uso de técnicas de luz sincrotrón (μ -FRX, μ -XANES y XANES), se determinó la presencia de As(V) en las sales, principalmente en forma de arseniatos de Fe posiblemente amorfos, recubriendo la superficie de jarosita y schwertmannita. Además, se determinó que los metales pesados analizados (Fe, Cu, Zn) se encuentran principalmente en forma de sulfatos hidratados. Debido a que tanto el As como los metales pesados están asociados a fases muy solubles en agua, se considera que estas eflorescencias representan fuentes potenciales de contaminación de los reservorios de agua asociados con estos residuos.

Palabras clave: pasivo ambiental, arseniatos amorfos, (hidroxi)sulfatos metálicos, técnicas de luz sincrotrón.

Introducción

Los desechos acumulados en el pasivo minero Concordia (explotada por Pb, Ag y Zn), ubicado a 15 km al NO de localidad de San Antonio de los Cobres, en Salta, generan un drenaje altamente ácido en la mina (DAM) y liberan As y metales a la fase acuosa (Nieva et al., 2016; 2018). Este DAM produce la precipitación de fases minerales secundarias formadas a través de procesos de oxidación, hidrólisis, neutralización y evaporación (Lottermoser, 2010). Los minerales formados consisten principalmente óxidos, oxi-hidroxi-sulfatos de Fe (III), sulfatos eflorescentes con diferentes grados de hidratación, (sulfo) arseniatos o (sulfo) arsenitos (Drahota y Filippi, 2009). La formación de los sulfatos hidratados depende en gran medida de la temperatura, las precipitaciones, la velocidad de evaporación y la composición química de los fluidos meteóricos (Dill et al., 2013).

El impacto de estas sales en el medio ambiente se debe a su alta solubilidad, que facilita la liberación de metal(oid)es durante los eventos de lluvia, para luego ser transportados por escorrentía superficial. Esto determina un fuerte control climático sobre la dinámica de estas sales. Así, en climas áridos y semiáridos con periodos secos prolongados como el de la región puneña, los metales disueltos en el DAM migran hacia la superficie de los diques de cola por acción capilar formando gruesas costras de sales por evaporación (Dold, 1999).

El objetivo de este trabajo es determinar la especiación de As en las eflorescencias salinas que cubren los residuos de los diques de cola de la mina Concordia y la composición química de las mismas utilizando μ -FRX (micro-florescencia de rayos X) y XANES/ μ -XANES. Comprender los procesos geoquímicos que controlan la precipitación y la disolución de los minerales secundarios en residuos de minas abandonadas es crucial para la formulación de modelos que predicen el impacto ambiental de estos sitios.



Materiales y Métodos

Debido a las condiciones de aridez que predominan en la zona, es posible observar una variedad de sales cubriendo la superficie de los diques de colas y el lecho del Arroyo Concordia. Las muestras fueron recolectadas teniendo en cuenta su coloración (amarillas, rojas, azules y blancas) y las condiciones hidrológicas contrastantes en el área de estudio (junio, período seco; abril, final del período húmedo). La zona minera se encuentra totalmente desprovista de vegetación, por lo que las eflorescencias dominan toda el área. Las sales amarillas se muestrearon en el período seco, cubriendo casi todo el sitio, principalmente el lecho del arroyo y la superficie de los relaves formando una capa con espesor considerable. Las sales rojas se muestrearon desde la pared expuesta del primer dique de cola, mientras que las sales azules aparecen como pequeños cristales diseminados en las paredes del último dique de cola. En el período húmedo, se muestrearon las sales blancas que, en ese período, cubren el lecho del arroyo Concordia y la superficie de los diques de cola. Todas las muestras se recogieron utilizando una pala de teflón para evitar contaminación con metales, se embolsaron en bolsas de plástico y se transportaron refrigeradas.

La composición química de las sales se determinó mediante ICP-MS. Las muestras fueron previamente disueltas en agua ultra pura, en una proporción 1/50. Una vez que las eflorescencias salinas se disolvieron, se registró el valor del pH de la solución.

Las determinaciones por μ -FRX, μ -XANES y XANES de las eflorescencias salinas y compuestos de referencia, se realizaron en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil). Se procesaron las intensidades $K\alpha$ de fluorescencia de rayos X del As, K, Fe, Cu, Pb, Zn y S, de modo que se pudo mapear una distribución bidimensional de intensidades de fluorescencia para cada muestra. Los espectros se procesaron utilizando el software PyMca. Los espectros XANES y μ -XANES en el borde K del As (11867 eV) se recolectaron desde 11740 a 12700 eV, a temperatura ambiente (20 ± 1 °C), en modo de transmisión para las referencias y de fluorescencia para las muestras. Los materiales de referencia utilizados para el ajuste fueron: scorodita, As(V)-jarosita, As(V)-schwertmannita y arseniato de Na. Los espectros XANES se analizaron utilizando el software Athena basado en el paquete informático IFEFFIT (Ravel y Newville, 2005).

Resultados

La sal roja presenta las mayores concentraciones de Fe, Zn y As (Fe: 8,6%, Zn: 2% y As ~ 309 mgK⁻¹), mientras que la sal azul contiene elevadas concentraciones de Zn, y Cu, y la menor concentración de As (3,5 mg K⁻¹). En la muestra de sal amarilla las concentraciones de estos elementos son intermedias entre las de la sal roja y la sal azul. Las sales recolectadas en el período húmedo presentan en general mayores concentraciones elementales que las tomadas en el período seco. Por otro lado, el pH de las disoluciones fue <4 en todas las sales.

La primera derivada de los espectros XANES de todas las eflorescencias muestran picos muy intensos en 11872,4 y 11873,1 eV, coincidentes con la señal de As (V). Empleando un ajuste por LCF (Linear Combination Fit) se encontró que predomina la especie As(V)-O representada por las fases de As(V)-jarosita/schwertmannita en la mayoría de las muestras. Sin embargo, sólo en la sal blanca (tomada en el período húmedo) se ha identificado un 3% de As(V) en scorodita.

Para examinar la distribución espacial a escala micrométrica de los elementos químicos en granos específicos presentes en las sales se realizó el mapeo mediante μ -FRX. La figura 1a muestra la imagen de la sal roja. En la misma es posible identificar tres zonas con distinta composición: (i) sectores ricos en Ca y S probablemente asociados con la presencia de yeso (punto 1); (ii) granos ricos en Fe, S y K que corresponden a jarosita (punto 2), tal como lo sugiere la correlación positiva encontrada entre estos elementos (S-Fe y S-K) y (iii) Zonas ricas en Fe y S (sin K) que se asignan a sulfatos de Fe, probablemente melanterita y rozenita (punto 3). Las zonas enriquecidas en As (punto 4), aparecen en los bordes de los granos de jarosita. El examen por μ -XANES del borde K del As en esta zona, mostró un E_0 de 11873,05 eV, indicando la presencia de As (V). El análisis por LCF evidencia que se trata de arseniatos de Fe, posiblemente amorfos, recubriendo estos minerales.

En la sal amarilla, el As se distribuye más homogéneamente en toda la muestra y está asociado principalmente al Fe. Al igual que en la sal roja, es posible diferenciar varias zonas; (i) una zona rica en S-Ca consistente con la presencia de yeso (Fig. 1b, puntos 1); (ii) un área enriquecida en S y Fe y pobre en As, que podría corresponder a szomolnokita y romerita, sulfatos previamente identificados mediante DRX (punto 2); y (iii) una zona rica en S y As, que podría ser asignada a la presencia de As-schwertmannita, mineral previamente identificado por análisis XANES (punto 3). La detección de schwertmannita por DRX resulta difícil tanto por su baja cristalinidad como por su asociación con minerales cristalinos como la jarosita que puede enmascarar sus picos de difracción (Blowes y Ptacek 2003). De manera análoga, se realizó μ -XANES en zonas ricas en As que revelan la presencia de recubrimientos de arseniatos en jarosita similares a los determinados en la sal roja (Fig. 1a) y en consonancia con observaciones realizadas con otros autores (e.j. Kendal et al., 2013, Zhang et al., 2016).

La sal blanca presenta pequeñas áreas enriquecidas de Ca y S que se asignan a la presencia de yeso (Fig. 2, punto 1), mientras que el resto de los granos están compuestos por S-Zn-Mn, con algunas zonas ricas en As (punto 2). Estas fases probablemente corresponden a minerales como gunningita, apjohnita y goslarita, identificados mediante DRX. También se distinguen de manera muy aislada granos ricos en Fe, As y K que podrían corresponder a jarosita (punto 3).

Por último, en la sal azul la distribución de Ca coincide con la de S indicando la presencia de yeso. Además, se observan granos ricos en S-Zn-Cu que corresponden a sulfatos de Cu y Zn, tales como calcantita, bronchantita y guningita. La correlación lineal positiva entre K, Fe y S también sugiere la presencia de jarosita en estas sales. Si bien el mapeo elemental no detecta la presencia clara de As en jarosita, esta asociación pudo identificarse mediante el procesamiento LCF de los espectros de XANES. Por otro lado, al efectuar μ -XANES en la zona con mayor intensidad en As, los resultados indican la presencia de As-jarosita (88,2%), y As-schwertmannita en menor proporción (11,8%). Al igual que en las demás sales, el As se asocia a regiones de alta intensidad de Fe.

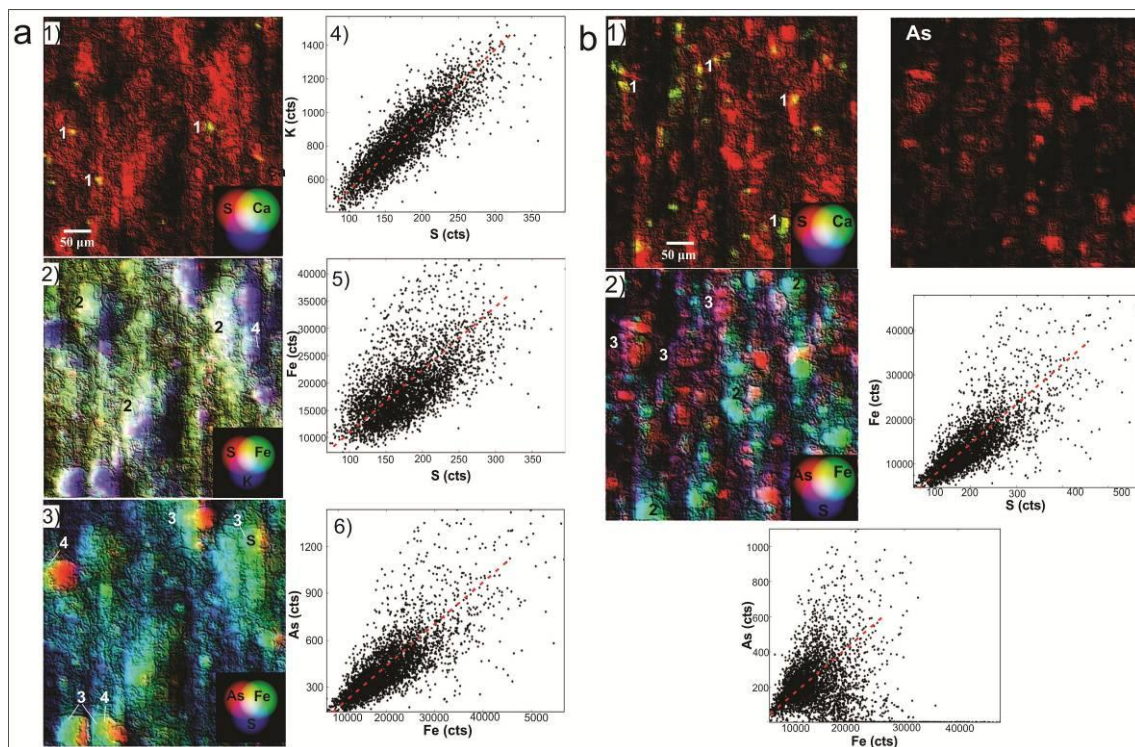


Figura 1a. Mapas de asociaciones elementales en la sal roja (1) puntos ricos en Ca y S (yeso); (2) mapas de las concentraciones de S-Fe-K evidenciando la presencia de jarosita, (3) zonas ricas de As-Fe que se asignan a schwertmannita. 1b. Mapas elementales analizados por μ -XRF en la sal amarilla y diagramas de correlación S-Ca y Fe-S-As.

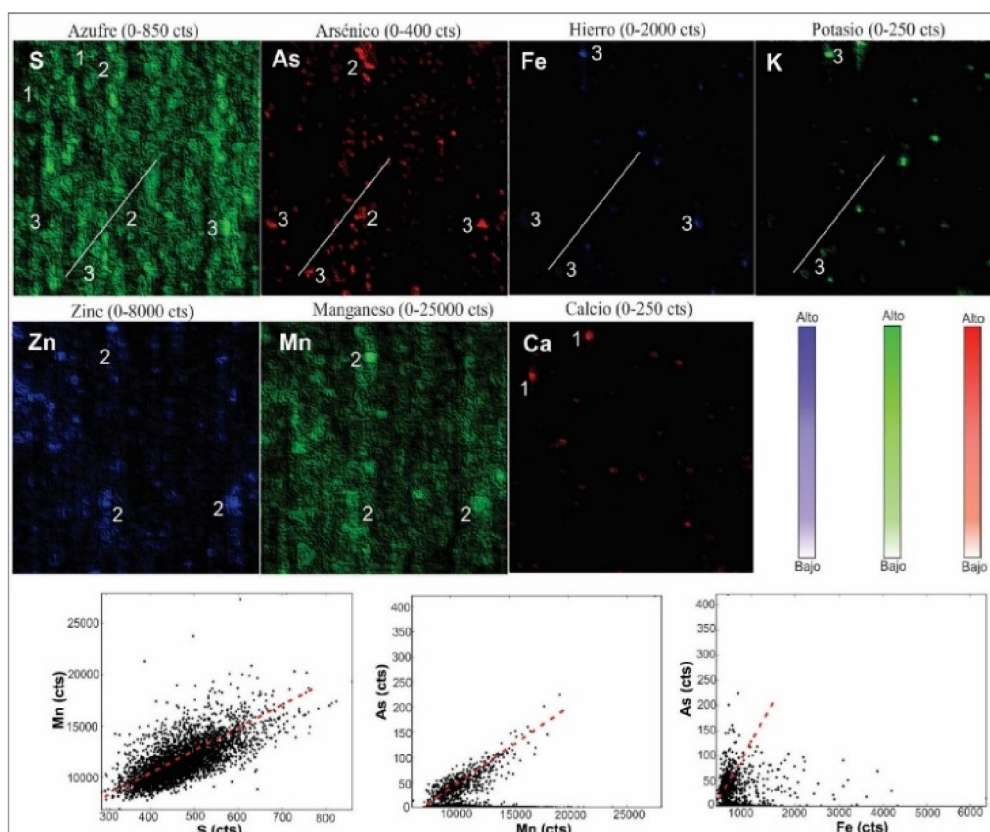


Figura 2. Mapas elementales obtenidos por μ -XRF en la sal blanca para S, As, Fe, K, Zn, Mn y Ca.

Conclusiones

Mediante análisis espectroscópico con luz sincrotrón, se pudo determinar que las eflorescencias salinas del pasivo minero La Concordia, están formadas por jarosita, y una mezcla de schwertmannita y sulfatos de metales hidratados. Asimismo, se determinó la presencia de As (V) asociada con granos ricos en Fe, que corresponderían a arseniatos adsorbidos y/o co-precipitados en la superficie de jarosita y schwertmannita. Las sales que recubren el lecho del Arroyo Concordia, así como la superficie de los diques de colas actúan como sumideros temporales de los metales pesados y del As liberado durante la oxidación de los residuos mineros, pero debido a la elevada solubilidad de las sales formadas, estos elementos tóxicos se liberan rápidamente en contacto con el agua.

Bibliografía

- Dold, B.**, 1999. Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their climatic settings and original composition—implications for acid mine drainage and element mobility. PhD thesis, Terre et Environnement, vol. 18. 230 pp., Geneva.
- Drahota, P. y Filippi, M.**, 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: a review. 35,1243-125.
- Kendall, M.R., Madden, A.S., Elwood Madden, M.E. y Hu, Q.**, 2013. Effects of arsenic incorporation on jarosite dissolution rates and reaction products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112, 192-207.
- Nieva, N.E., Borgnino, L., Locati F. y García, M.G.**, 2016. Mineralogical control on arsenic release during sediment–water interaction in abandoned mine wastes from the Argentina Puna. *Sci Total Environ.* 550, 1141-1151.
- Nieva, N.E., Borgnino, L. y García, M.G.**, 2018. Long term metal release and acid generation in abandoned mine wastes containing metal-sulphides. *Environmental Pollution.* 242, 264-276.
- Zhang, S., Shao-Yi, J., Bo, Y., Yong, L. y Song-HaiWu, X.**, 2016. Sulfidization of As (V)-containing schwertmannite and its impact on arsenic mobilization. *Chemical Geology.* 420; 270-279.



CARACTERIZACIÓN Y EVOLUCIÓN GEOQUÍMICA DE UN RÍO DE MONTAÑA ASOCIADO A EXPLOTACIÓN MINERA: ARROYO CAPILLITAS

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND EVOLUTION OF A MOUNTAIN RIVER ASSOCIATED TO MINING ACTIVITY: CAPILLITAS STREAM

Yaciuk, Pablo A.¹; Lecomte, Karina L.^{1,2}; Colombo, Fernando^{1,2}; Echegoyen, Cecilia V.¹

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), UNC- CONICET,

²Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

pabloyaciuk@gmail.com

Resumen

El arroyo Capillitas (Catamarca) es un curso de montaña que atraviesa en su cuenca alta al distrito minero Capillitas, el cual es el yacimiento argentino más diverso en especies minerales y el principal productor de rodocrosita a nivel mundial. Con el objetivo de caracterizar y analizar la evolución hidroquímica del arroyo, se tomaron muestras de agua superficial en distintos sectores de la cuenca. Los resultados mostraron aguas cálcicas, dulces (conductividad eléctrica < 0,9 mS/cm) y levemente alcalinas (pH medio = 7,6). A lo largo de su cuenca, este curso recibe el aporte de drenajes ácidos (pH de 2,5 a 4,8), los cuales modifican sus características geoquímicas, reduciendo significativamente su pH, aumentando los valores de Eh y generando cambios en la señal geoquímica disuelta.

Palabras Clave: Hidroquímica, Capillitas, Drenaje Ácido de Mina.

Introducción

La presencia de depósitos minerales dentro de una cuenca hídrica superficial genera que muchos metales, eventualmente radioactivos, sean liberados de los minerales hospedantes mediante procesos de meteorización. Particularmente, la explotación de yacimientos asociados a sulfuros tienen problemáticas adicionales, caracterizadas por la reducción del pH de las aguas y la movilización de metales tóxicos al medio acuoso, generando drenaje ácido de mina (DAM, por ej., Akcil y Koldas, 2006; Dold, 2014; Nordstrom *et al.*, 2015).

En este contexto, se realizó el estudio de las características geoquímicas de las aguas del arroyo Capillitas, provincia de Catamarca. La cuenca alta de este sistema se desarrolla parcialmente sobre el distrito minero de Capillitas, un yacimiento conformado por numerosas vetas de mineralización polimetálica (Cu, Pb y Zn, y cantidades menores de As, Sb, Au y Ag) (Márquez Zavallía, 1999, Putz *et al.*, 2009) encajonadas en el granito Capillitas (Rapela *et al.*, 1999) y rocas efusivas intermedias a ácidas del Complejo Volcánico Farallón Negro (Sasso 1997, Halter *et al.*, 2004). Durante su recorrido, este curso recibe el aporte de DAM generados en escombreras y en sectores de explotación (Figura 1), producto de la interacción con sulfuros de hierro (pirita, calcopirita, marcasita, pirrotina). Adicionalmente, diferentes óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, y sulfatos de Fe fueron observados en sedimentos generados en los DAM.

Materiales y métodos

Se realizó un muestreo de aguas superficiales en las cuencas alta y media del arroyo Capillitas durante la estación húmeda (febrero 2018) según técnicas estandarizadas (Namiesnik y Szefer, 2009) y de cursos provenientes de escombreras y sectores en explotación (Arroyos Santa Rita, Gran Escombrera y Ortiz). Se obtuvo además una muestra de una vertiente ubicada dentro del socavón del Museo de la Mina, un túnel labrado en granito, cercano a la mina Santa Rita. De todas las muestras obtenidas, se determinaron *in situ* conductividad eléctrica, temperatura, pH, potencial redox (Eh) y alcalinidad cuando corresponde, siguiendo las pautas de Rice *et al.* (2012).

Las muestras fueron posteriormente filtradas con filtros de 0,22 µm de tamaño de poro y almacenadas en recipientes de plástico. Los cationes mayoritarios disueltos fueron determinados mediante ICP-MS (ActLabs Laboratories, Canadá) en muestras acidificadas.

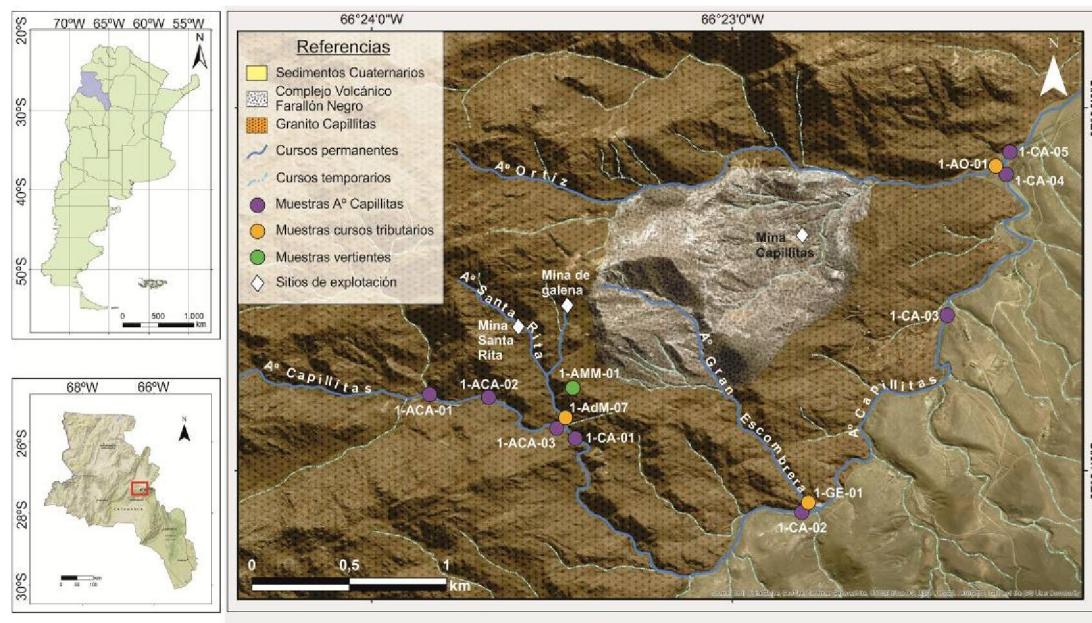


Figura 1. Ubicación del área de estudio y puntos de muestreo.

Resultados

Las aguas del arroyo Capillitas son oxidantes (Eh entre 372 mV y 490 mV, media de 406 mV), ácidas a levemente alcalinas (pH entre 4,3 y 8,3, media de 7,6). En la cuenca alta se presentan los menores valores de conductividad eléctrica (0,6 mS/cm), mientras que aguas abajo éstos aumentan a 1,0 mS/cm. Por otro lado, los cursos tributarios provenientes de las zonas de mineralización y explotación minera, se caracterizan por su acidez (pH entre 2,5 y 4,8), mayor salinidad (conductividades eléctricas ~2 mS/cm) y valores de Eh promedio de 637mV. Particularmente, las aguas colectadas de la vertiente presentan valores distintivos: pH de 6,6, conductividad eléctrica de 1,1 mS/cm y Eh de 218 mV.

Respecto a su composición catiónica, todas las aguas muestreadas son del tipo cálcicas. En términos generales, las aguas del arroyo Capillitas se enriquecen en Ca y Na aguas abajo, mientras que las concentraciones de Mg y K se mantienen relativamente constantes. Por su parte, los cursos ácidos se caracterizan por valores elevados de Ca y Mg, y menores cantidades de Na, siendo K relativamente constante. En particular, las muestras del arroyo ubicadas aguas debajo de la desembocadura de los DAM (1-CA-01, 1-CA-03 y 1-CA-05) presentan un comportamiento intermedio entre ambos sistemas, siendo significativo el incremento en la concentración de Ca en la muestra 1-CA-05 (Figura 2).

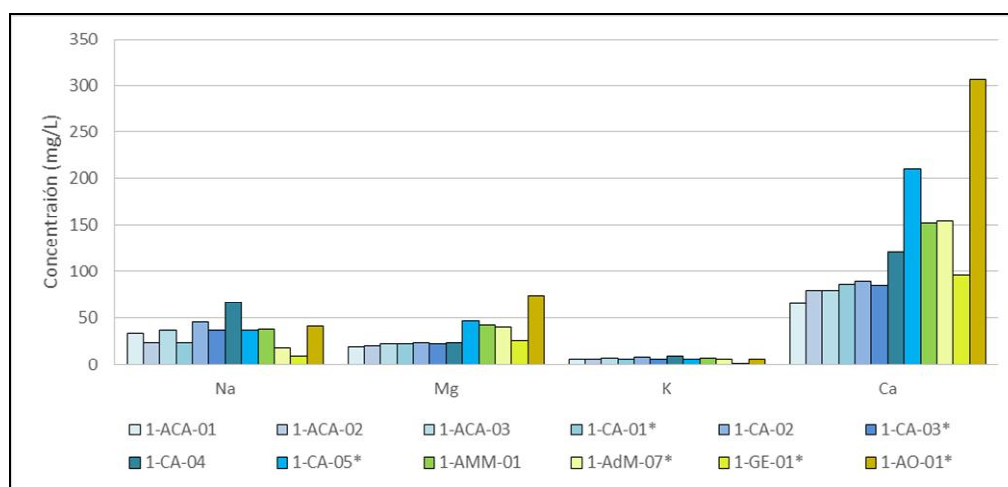


Figura 2. Abundancia de cationes mayoritarios en los sistemas muestreados

Con el fin de evaluar las condiciones ambientales del sistema analizado, los valores de pH y Eh se representaron en un gráfico de dispersión (Figura 3a). En esta figura se observa que la mayor parte de las muestras del arroyo Capillitas se ubican dentro del campo de valores típicos para aguas superficiales con influencia de la precipitación. La única excepción corresponde a la muestra 1-CA-05, la cual se ubica en un campo intermedio entre aguas meteóricas y aguas de oxidación de mina (DAM). Este comportamiento mixto se debe a la influencia del arroyo Ortiz, el cual presenta pH= 3,1 y Eh= 693 mV, y modifica las características geoquímicas del arroyo Capillitas. Tanto las aguas del arroyo Gran Escombrera como las del arroyo Ortiz muestran una clara afinidad con ambientes mineros de oxidación. Por otro lado, las aguas del arroyo Santa Rita antes de su unión con el arroyo Capillitas exhiben valores correspondientes a aguas mixtas, con influencia tanto de DAM como de aguas meteóricas. Esto se debe a que es un colector de varios cursos de agua de orden menor, provenientes tanto de minas de sulfuros (mina de galena), de minas de rodocrosita asociadas a sulfuros (mina Santa Rita) y de vertientes subterráneas (Museo de la Mina), resultando en una mezcla entre todos estos sistemas. Por último, la muestra de vertiente obtenida dentro del socavón minero se ubica en el campo de las aguas subterráneas, caracterizadas por potenciales de oxidación más bajos que los sistemas anteriormente mencionados.

Los valores de Eh-pH también son útiles para determinar los rangos de estabilidad de ciertas fases minerales bajo determinadas condiciones del sistema hídrico. En este caso, se tienen en cuenta los rangos de formación de algunos sulfatos y oxi-hidróxidos de hierro (ocres), los cuales son minerales comunes encontrados en DAM. Los resultados de la Figura 3b muestran mayor estabilidad de jarosita, schwertmannita y goethita en los cursos ácidos y mixtos, mientras que en el resto de las aguas del arroyo Capillitas y la muestra de vertiente, ferrihidrita sería el mineral más estable. Si bien estos resultados parecen coincidir con la mineralogía preliminar relevada en la cuenca, su presencia deberá ser confirmada en investigaciones posteriores.

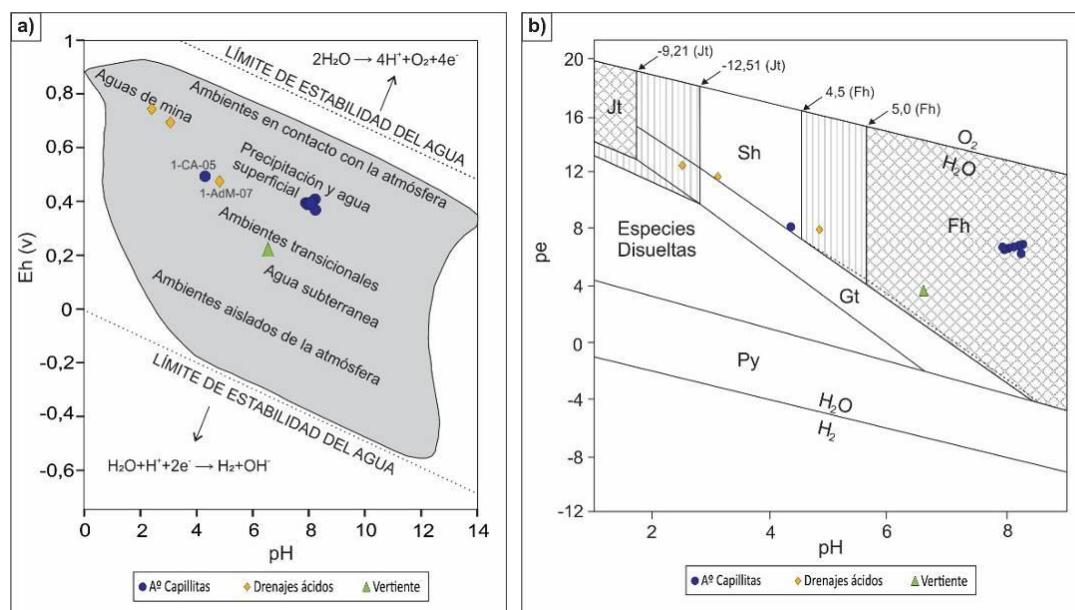


Figura 3. **a)** Campos de estabilidad de diferentes ambientes naturales (Modificado de Becking *et al.*, 1960). **b)** Diagrama pe-pH para minerales de Fe-S-K-O-H, donde: pe= (Eh mV/59,2), Py=pirita, Gt= goethita, Fh=ferrihidrita, Sh=schwertmannita, Jt=jarosita. (Modificado de Bigham *et al.*, 1996).

Conclusiones

Los valores elevados de pH y moderados de Eh, sugieren que las aguas de cuenca alta del arroyo Capillitas están relacionadas con aguas meteóricas, indicando a la lluvia como principal entrada de agua al sistema. Por su parte, los valores bajos pH y altos de Eh de los cursos provenientes de escombreras y sitios de explotación confirman la presencia de drenaje ácido de mina en la región.



Estos cursos ácidos influyen en el arroyo Capillitas, dando como resultado aguas mixtas, las cuales incorporarían dentro de su composición química elementos característicos de los sitios de explotación. Dentro de los cambios identificados, toman importancia la reducción del pH, el aumento de Eh y de los solutos disueltos, en particular el Ca y Mg.

Por último, las aguas muestreadas de la vertiente ubicada en el Museo de la Mina, presentan características particulares, diferentes al resto de los sistemas. Estas aguas fueron asociadas a un sistema subterráneo, caracterizadas por valores de pH intermedios y bajos valores de Eh.

Bibliografía

- Akcil, A. y Koldas, S.**, 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of cleaner production*. 14:1139-1145.
- Becking, L.G.M, Kaplan, I.R y Moore, D.**, 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Journal of Geology*. 68 (3):243-284.
- Bigham, J.M, Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L. y Wolf, M.**, 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60(12):2111-2121.
- Dold, B.**, 2014. Evolution of acid mine drainage formation in sulphidic mine tailings. *Minerals*. 4:621-641.
- Gray, N.F.**, 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology*, 30(1-2), 62–71.
- Halter, W.E, Bain, N., Becker, K., Heinrich, C.A., Landtwing, M., VonQuadt, A., Clark, A.H., Sasso, A.M., Bissig, T. y Tosdal, R.M.**, 2004. From andesitic volcanism to the formation of a porphyry Cu-Au mineralizing magma chamber: the Farallón Negro Volcanic Complex, northwestern Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 136:1-30.
- Márquez Zavalía, M.F.**, 1999. El yacimiento Capillitas, Catamarca. En: Zappettini, E.O. (Ed.) *Recursos Minerales de la República Argentina*. Secretaría de Geología y Minería, SEGEMAR, Anales 35: 1643-1652, Buenos Aires.
- Namiesnik, J. y Szefer, P.**, 2009. *Analytical measurements in aquatic environments*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 506 p. Florida.
- Nordstrom, K.D., Blowes, D.W. y Ptacek, C.J.**, 2015. Hydrogeochemistry and Microbiology of Mine Drainage: An Update. *Applied Geochemistry*. 57:3-16.
- Putz, H., Paar, W.H. y Topa, D.**, 2009. A contribution to the knowledge of the mineralization at Mina Capillitas, Catamarca. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 64: 514-524.
- Rapela, C.W., Pankhurst, R.J., Dahlquist, J. y Fanning, C.M.**, 1999. U-Pb SHRIMP ages of Famatinian Granites: New constraints on the timing, origin and tectonic setting of I-and S-type magmas in an ensialic arc. II South American Symposium on Isotope Geology (IISAGI). Actas I: 264-267, Carlos Paz.
- Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton A.D. y Clesceri, L.**, 2012. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition. American Water Works Assn, 1496 pp, Denver.
- Sasso, A.M.**, 1997. Geological evolution and metallogenetic relationships of the Farallón Negro Volcanic Complex, NW Argentina. Tesis doctoral (inérita), 841 pp, Ontario.



BIOMONITOREO PARA LA EVALUACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA BAJO IMPACTO ANTRÓPICO

BIOMONITORING TO ASSESS HEAVY METALS IN SEDIMENTS UNDER ANTHROPOGENIC IMPACTS IN THE BAHÍA BLANCA ESTUARY

Truchet, Daniela M.^{1,2}; Buzzi, Natalia S.^{1,2}; Simonetti, Pía¹, Villagrán, Diana M.; Arduzzo, Maiálen G.¹; García, Fabián E.¹; Marcovecchio, Jorge E.^{1,3,4}.

¹ Área de Oceanografía Química, Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), Universidad Nacional del Sur (UNS) - CONICET; ² Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional del Sur (UNS); ³ Universidad FASTA, Mar del Plata; ⁴ Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Regional Bahía Blanca

dmtruchet@iado-conicet.gob.ar

Resumen

Los organismos bentónicos son útiles como herramientas de biomonitoreo ya que presentan una exposición prolongada a sedimentos, indicando cambios históricos en las concentraciones de contaminantes en el ambiente. Sin embargo, en el Estuario de Bahía Blanca, estos estudios son incipientes. El objetivo del estudio fue evaluar la concentración de metales pesados en sedimentos y en hepatopáncreas de *Neohelice granulata* en sedimentos del Estuario de Bahía Blanca bajo impacto antrópico. Se tomaron sedimentos y ejemplares machos de 2 sitios con distinto impacto. El material se procesó bajo protocolos estandarizados para la determinación de metales pesados con ICP-OES. Los resultados indicaron una mayor concentración en cangrejos y sedimentos en el sitio 2. Los índices morfológicos, de bioacumulación y la mayoría de los índices en sedimentos fueron superiores en 2. Sin embargo, ninguno de estos valores indicó niveles importantes de contaminación metálica. El estudio de sedimentos complementado con organismos bentónicos enriquece los trabajos relacionados a contaminación por metales pesados.

Palabras clave: metales pesados, biomonitoreo, sedimentos estuariales, índices de calidad.

Introducción

La contaminación marina es una preocupación entre los gestores ambientales. Varios estudios señalan la presencia de diversos contaminantes como amenazas para la biota marina tales como metales pesados, derrames de petróleo, pesticidas, aguas cloacales sin tratar, enriquecimiento de nutrientes con la consecuente eutrofización y los llamados contaminantes emergentes como los plásticos y aquellos provenientes de la industria farmacéutica y del nano (Marcovecchio et al. 2008). El inicio de las redes tróficas como los invertebrados bentónicos ofrece información interesante para los gestores ambientales, ya que por sus características ecológicas son buenos biomonitores. De acuerdo a Rainbow (1997), los invertebrados bentónicos pueden ser utilizados para establecer variaciones espaciales y/o temporales en la biodisponibilidad de metales pesados en los ecosistemas marinos, ofreciendo mediciones temporales de la carga metálica del ambiente con relevancia ecotoxicológica. Así, estos organismos poseen un rol invaluable para evaluar la biodisponibilidad de sustancias tóxicas y complementan las mediciones físico-químicas en agua y sedimentos. En Argentina, *Neohelice granulata* ha sido utilizado como especie bioindicadora de la contaminación por metales pesados en ambientes estuariales como laguna Mar Chiquita y el Estuario de Bahía Blanca (Beltrame et al. 2009, 2010, Simonetti et al. 2018). Sin embargo, en este último caso, aún no se conoce la concentración de metales pesados en órgano de interés ecotoxicológico como el hepatopáncreas y su relación integral con los sedimentos. De esta manera, el objetivo del presente estudio fue evaluar la concentración de metales pesados en sedimentos y en hepatopáncreas de *Neohelice granulata* en distintos humedales del Estuario de Bahía Blanca bajo impacto antrópico.

Materiales y Métodos

Área de estudio

El Estuario de Bahía Blanca (EBB) es un humedal localizado en el SO bonaerense que posee un clima templado perteneciente a la ecorregión patagónica. Este espacio ocupa un área de 3000 km² en la costa patagónica del Mar Atlántico, siendo sólo superado por el del Plata. Posee una gran actividad portuaria en el cual se hallan 4 de los puertos más importantes de Argentina y uno de los mayores polos petroquímicos con diferentes industrias que arrojan sus residuos al estuario (algunos pre-tratados o no). Por otro lado, el extenso crecimiento industrial y poblacional en las localidades costeras, ha producido un aumento en los residuos y desechos cloacales provenientes de los poblados, que no son tratados y son arrojados al estuario. Este estudio fue realizado en 2 sitios con distinto grado de impacto antrópico: Pto. Cuatrerros (S1) y Pto. Rosales (S2). S1 está ubicado en la zona interna, funciona como un muelle de pesca artesanal y deportiva y ha sido dragado hace años como parte de un emprendimiento portuario abandonado. S2 también es un muelle pesquero ubicado en la zona media/externa y se encuentra en las proximidades de la desembocadura de la cloaca de Punta Alta (Fig.1).

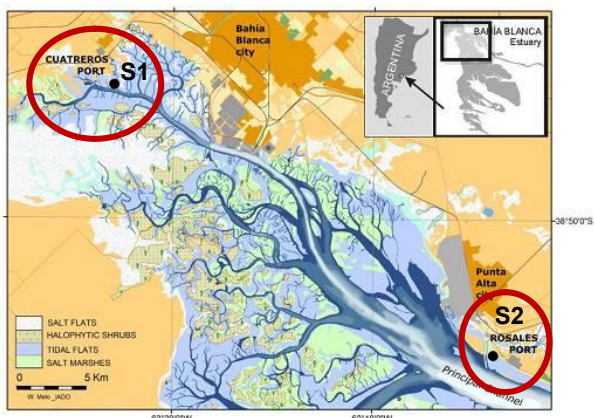


Figura 5. Estuario de Bahía Blanca: Pto. Cuatrerros (S1) y Pto. Rosales (S2)

Metodología y análisis de resultados

Se recolectaron 60 cangrejos machos de ambos sitios y muestras de sedimentos y se midieron parámetros físico-químicos del agua. En laboratorio, los cangrejos se anestesiaron en frío para su disección luego de tomar medidas morfológicas. El hepatopáncreas fue liofilizado y mortereado, y los sedimentos fueron secados en estufa 60°C y tamizados para obtener la fracción <60 micras. Se pesaron 0,5 g de todo el material, se realizó una pre-digestión ácida con HNO₃ y HClO₄ 5:1 y una digestión en baño de glicerina a 120°C. El extracto fue trasvasado hasta 10 ml con HNO₃ a 0,7% para ser leído en ICP-OES (Perkin Elmer). En los casos en los que las concentraciones no superaron el LDM, se utilizó un valor equivalente a LDM/2. Para detectar posibles diferencias entre la concentración de metales en sedimentos y cangrejos, se realizó una prueba de ANOVA (una vía) ($p < 0,05$) y en el caso de ser necesario, los datos fueron transformados a escala logarítmica para cumplir con los supuestos. Se calcularon distintos índices CI (índice de condición), HI, (índice hepatosomático), BASF (factor de acumulación biota-sedimento), MPI (índice de contaminación metálica), EF (factor de enriquecimiento metálico), Igeo (índice de geoacumulación), PLI (índice de carga de contaminantes), m-PEL-Q (cociente de la media de niveles probables) para evaluar el grado de efectos antropogénicos en cangrejos y sedimentos.

Resultados

Los parámetros físico-químicos se muestran en la Tabla 1. La distribución de metales en cangrejos fue Fe>Cu>Zn>Mn>Ni>Cd>Cr (Mn y Ni <LDM en 1, Cr <LDM en ambos), y Fe>Mn>Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd (Cd <LDM) en sedimentos. Se observó diferencia significativa entre la acumulación de metales en los cangrejos entre S1 y S2, con el último con mayores concentraciones -a excepción del Cd-. En tanto los sedimentos, también se hallaron diferencias significativas en todos los metales a excepción del Ni y Mn, y la distribución de la concentración de metales presentó mayores concentraciones de Fe y Cr en S1 y Zn, Pb y Cu en S2 (Fig. 2). El CI fue menor en S2 (42,11%) que en S1 (59,58%) y el HI mayor en S1 (38,79%, respecto a 15,29% de S2) revelando una mejor condición morfológica de los cangrejos de S1. El BASF indicó una mayor bioconcentración de metales en Cu y Zn de ambos sitios, seguido de menores valores de Mn y Ni en S2 (Tabla 2). El EF fue mayor en S2 y los valores indicaron una contaminación moderada, en tanto los valores del Igeo y MPI también demostraron lo mismo. El PLI fue ligeramente mayor en S2, mientras que el m-PEL-q fue superior en S1. No obstante, de acuerdo a la normativa internacional, todos los valores se encontraron entre aquellos

moderadamente contaminados (Tabla 3). La tabla 4 indica que, en general, las concentraciones de metales en *N. granulata* son inferiores en los sitios estudiados respecto a otros estudios regionales, y que el tejido total aporta información similar a la del hepatopáncreas

Tabla 1. Parámetros físico-químicos del agua Tabla 2. BASF (Factor de bioacumulación biota-sedimento)

Sitio	pH	Salinidad (psu)	Temp. del agua (°C)	Sitio	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe
S1	8,05	17,79	20,39	S1	Nc	9,11	nc	1,14	Nc	Nc	nc	0,004
S2	8,7	13,89	23,46	S2	Nc	9,05	nc	1,50	0,14	0,64	nc	0,021

Tabla 1. Índices de contaminación metálica en la fracción fina de sedimentos de S1 y S2 y comparación con valores de TEL y PEL-SQGs

	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	m-PeL-Q	PLI	MPI
S1	Igeo:<0 EF:0,64	Igeo:<0 EF:0,56	Igeo:<0 EF:0,55	Igeo:<0 EF:0,55	Igeo:<0 EF:0,80	Igeo:<0 EF:0,29	Igeo:<0 EF:1	0,63	0,32	30,05
S2	Igeo:<0 EF:1,17	Igeo:<0 EF:1,39	Igeo:<0 EF:1,10	Igeo:<0 EF:0,57	Igeo:<0 EF:0,25	Igeo:<0 EF:0,30	Igeo:<0 EF:1	0,18	0,37	33,87
TEL-SQGs	18,7	30,24	124		15,90	52,3				
PEL-SQGs	108,2	112,18	271		42,8	160,4				

Concentración de metales pesados (ug/g peso seco) en hepatopáncreas

Concentración de metales pesados (ug/g peso seco) en sedimento fino

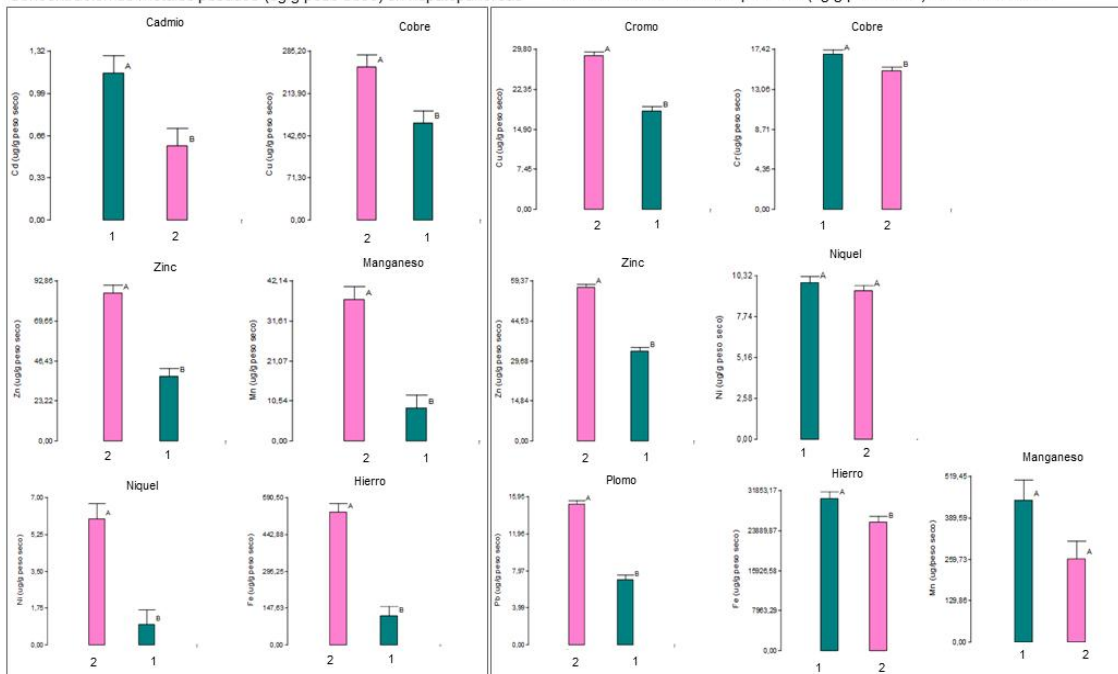


Figura 2. Concentración de metales pesados (ug/g peso seco) en cangrejos y sedimento fino de Pto. Cuatreros (1) v Pto. Rosales (2)

Tabla 2. Concentración de metales (ug/g peso seco) en machos de *N. granulata* en este estudio y otros regionales (ND: Información no disponible o no estimada).

Sitios	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	Referencias
S1 (EBB)	1,14 ± 0,35	163,54 ± 13,90	< LDM	37,36 ± 5,15	< LDM	< LDM	< LDM	116,4 ± 18,91	Este estudio
S2 (EBB)	0,57 ± 0,25	258,3 ± 163,54	< LDM	85,67 ± 37,68	37,15 ± 10,72	6,04 ± 2,23	< LDM	531,22 ± 116,45	Este estudio
S1 (EBB, tejido blando)	0,46 ± 0,13	142,56 ± 32,1	< LDM	47,47 ± 7,42	57,72 ± 15,03	0,67 ± 1,01	< LDM	11.000 ± 4.100	Simonetti et al. 2018
S2 (EBB, tejido blando)	< LDM	166, 64 ± 34,72	< LDM	49,49 ± 6,88	68,22 ± 15,02	2,80 ± 0,61	< LDM	10.900 ± 3.700	Simonetti et al. 2018
Laguna Mar Chiquita	0,93 ± 0,54	127,45 ± 116,0	3,11 ± 2,04	45,20 ± 8,47	7, 62 ± 7, 00	ND	0,90 ± 1,40	ND	Beltrame et al. 2009, 2010
Bahía San Antonio	2,29 ± 2,05	876,79 ± 430,43	< LDM	76,16 ± 42,10	ND	ND	< LDM	ND	Beltrame et al. 2010

Conclusión y discusión

Los resultados de este estudio demuestran la acumulación de metales pesados en el hepatopáncreas de *Neohelice granulata* en el Estuario de Bahía Blanca. El IC y el IH demostraron un mejor estado de salud de los organismos en S1, lo que también se corresponde con las menores concentraciones de metales para los organismos de este sitio. En tanto, EF, Igeo, MPI, PLI y m-PEL-q indicaron contaminación baja a moderada, coincidiendo con registros en sedimentos y mejillines (*Brachidontes rodriguezii*) para el Estuario de Bahía Blanca (Buzzi & Marcovecchio 2018). El BASF indicó una mayor concentración de Cu y Zn, mientras que otros metales se bioacumularon (Mn, Ni, Fe) en menor proporción, en especial en S2. Esto podría indicar que los organismos expuestos a los sedimentos de efluentes acumularían una mayor concentración que S1. Información similar ha sido reportada Simonetti et al. (2018) para el tejido total blando. Otros estudios de metales en hepatopáncreas de Mar Chiquita y Bahía San Antonio demuestran mayor concentración de estos contaminantes que en EBB (Gil 1996, Beltrame et al. 2009, 2010). La integración de datos biológicos con índices geoquímicos es fundamental para evaluar el estado de salud ecosistémico debido al impacto asociado a las petroquímicas y las cloacas.

Bibliografía

- Beltrame M. O., De Marco S. G., Marcovecchio J. E. 2009. Influences of sex, habitat, and seasonality on heavy-metal concentrations in the burrowing crab (*Neohelice granulata*) from a coastal lagoon in Argentina. Arch Environ Contam Toxicol 58(3):746–756.
- Beltrame M.O., De Marco S.G., Marcovecchio J.E. 2010. The burrowing crab *Neohelice granulata* as potential bioindicator of heavy metals in estuarine systems of the Atlantic coast of Argentina. Environ Monit Assess 172:379–389.
- Buzzi N.S., Marcovecchio J.E. 2018. Heavy metal concentrations in sediments and in mussels from Argentinean coastal environments, South America. Environ Earth Scien 77:321
- Gil M., Harvey M.A., Beldoménico H., García S., Commendatore M., Gandini P., Frere E., Yorío P., Crespo E., Esteves J.L. 1996. Contaminación por metales y plaguicidas organoclorados en organismos marinos de la zona costera Patagónica. Informes Técnicos del Plan de Manejo Integrado de la Zona Costera Patagónica (Puerto Madryn, Argentina) 8 (32): 241–254.
- Marcovecchio JE, Botté SE, Delucchi F, Arias A, Fernández Severini M, De Marco S. 2008. Pollution processes in Bahía Blanca Estuarine Environment. In: Neves R, Baretta JW, Mateus M (eds) Perspectives on integrated coastal zone management in South America. IST Press, Lisboa, pp 301–314.
- Rainbow P.S. 1997. Trace metal accumulation in marine invertebrates: Marine biology or marine chemistry. J Mar Assoc UK 77: 195–210.
- Simonetti P., Botté S.E., Fiori S.M., Marcovecchio J.E. 2013. Burrowing crab (*Neohelice granulata*) as a potential bioindicator of heavy metals in the Bahía Blanca estuary, Argentina. Arch Environ Contam Toxicol 64:110–118.



CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y EVALUACIÓN DE LA RETENCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTOS DEL RÍO RECONQUISTA

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF TRACE ELEMENT RETENTION IN SEDIMENTS OF THE RECONQUISTA RIVER

Cantera, C.¹; Scasso, R. A.¹; Dos Santos, Afonso M.².

¹ Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires, Departamento de Ciencias Geológicas, ² Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.

ceciliacantera@gmail.com

Resumen

El objetivo de este trabajo es caracterizar a los sedimentos del río Reconquista teniendo en cuenta la distribución vertical de algunos de sus componentes. Se tomaron muestras de agua y sedimentos del río Reconquista. Se extrajo el agua intersticial en las distintas fracciones del testigo de sedimento y se determinó la concentración de As, Cr y Cu. En las muestras de sedimentos se analizó la composición mineralógica, COT y composición química. El análisis mineralógico mostró la presencia de cuarzo, feldespato y, en la fracción fina; illita, esmectita, interestratificados de ambas y caolinita. Los perfiles de elementos traza en sedimentos correlacionan significativamente con el contenido de hierro. Los bajos niveles hallados podrían estar relacionados con los bajos niveles de COT. Las altas concentraciones para As, Cu y Cr halladas en las aguas intersticiales podrían deberse a la mineralización microbiológica de la materia orgánica.

Palabras clave: sedimentos acuáticos, río Reconquista, geoquímica, elementos traza.

Introducción

La composición del agua de un río se ve afectada por el flujo de elementos constitutivos o contaminantes desde los sedimentos hacia el cuerpo de agua, y viceversa. Esto afecta a la calidad de agua del río y a los organismos que viven en él.

Numerosos estudios han destacado la importancia del análisis de los procesos geoquímicos de partición para interpretar los mecanismos que determinan la asociación de estos contaminantes con los sedimentos, su movilización y biodisponibilidad (Rendina *et al.*, 2001). Los elementos traza y los metaloides constituyen algunos de los contaminantes antropogénicos más ubicuos. Se necesita una mejor comprensión del comportamiento de los elementos traza para mejorar la calidad del agua y la salud del ecosistema.

La movilización de los elementos traza en sedimentos depende de las condiciones fisicoquímicas prevalecientes, tanto en el sedimento como en la columna de agua, así como también de los procesos biogeoquímicos que ocurren en la diagénesis temprana de los sedimentos. Las reacciones biogeoquímicas, principalmente controladas por la mineralización microbiológica de la materia orgánica, pueden aumentar la concentración de elementos traza en agua poral, y los mecanismos de transporte pueden inducir su transferencia a la columna de agua (Rigaud *et al.*, 2013).

La capacidad de retención de los sedimentos fluviales depende principalmente de su composición, textura, superficie y de los procesos hidráulicos de la corriente. Por ende, la caracterización de los sedimentos resulta sumamente útil para comprender los procesos de retención y de movilización de contaminantes entre éstos y los cursos de agua. En el presente trabajo se realizó la caracterización geoquímica de los sedimentos del lecho del río Reconquista, y se la comparó con la composición química de sus aguas intersticiales y de las aguas superficiales del río.

Materiales y Métodos

Se tomaron muestras de aguas superficiales y sedimentos en testigos de aproximadamente 30 cm de profundidad. Los testigos de sedimentos fueron fraccionados (R1TA a R1TD) y sobre estas muestras se realizó la extracción de agua poral para su posterior análisis.

En las muestras de sedimentos se determinó el contenido de elementos mayoritarios (Fe, Ti, Ca, K, S, P y Mn) y de elementos traza (As, Pb, Cr, Cu, Cd y Zn) por fluorescencia de rayos X (FRX). El analizador de FRX marca NITON XL3 Gold+ se testeó con una muestra de referencia certificada TILL4 entre cada análisis de muestra. La composición de cada elemento se cuantificó como un promedio de múltiples determinaciones ($9 < n < 11$). Se realizó el análisis estadístico mediante el uso de *tests* no paramétricos a nivel de significancia de 0,05. El contenido de carbono orgánico total (COT) se determinó usando un analizador de carbono LECO C230CH. El análisis de difracción de rayos X (DRX) en muestras se realizó por medio de un difractómetro Siemens D5000 usando radiación de Cu-K α monocromada en grafito.

Asimismo, se realizó la separación de la fracción de los sedimentos tamaño arcilla en los que se realizaron estudios de área superficial y composición mineralógica. El análisis de DRX se realizó según el protocolo utilizado para arcillas y el análisis de área superficial específica (ASE) se realizó mediante experimentos de adsorción-desorción N₂ (g) a 77 K, usando un equipo de adsorción manométrica (AccuSorb 2100, Micromeritics).

En las aguas superficiales y aguas porales extraídas de los sedimentos del lecho del río, se determinó la concentración de As, Cr y Cu por espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (AAS-GF) utilizando un equipo Perkin Elmer AA800.

Resultados

En los sedimentos del río Reconquista, las concentraciones de Fe, Ti, Ca, K y Mn tuvieron perfiles similares entre sí, presentando una tendencia a disminuir significativamente en las dos primeras fracciones (R1A y R1B), para luego aumentar con la profundidad (Tabla 1). El nivel de S muestra una marcada disminución con la profundidad, oscilando entre 0,21% y 0,08% SO₃.

Tabla 1. Concentración de elementos mayoritarios (% en masa, expresados como óxidos) en sedimentos del río Reconquista a diferentes profundidades por debajo del lecho*

	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO
R1A	3,42 (0,12) ^a	0,60 (0,02) ^a	1,90 (0,10) ^a	1,68 (0,05) ^a	0,21 (0,03) ^a	0,13 (0,02) ^a	0,051 (0,004) ^a
R1B	2,88 (0,13) ^b	0,56 (0,01) ^b	1,69 (0,07) ^b	1,85 (0,02) ^b	0,11 (0,01) ^b	0,15 (0,01) ^{ab}	0,046 (0,004) ^b
R1C	2,91 (0,12) ^b	0,58 (0,03) ^{ab}	1,60 (0,08) ^b	1,82 (0,06) ^{bc}	0,08 (0,01) ^c	0,13 (0,02) ^a	0,042 (0,003) ^b
R1D	3,35 (0,12) ^a	0,60 (0,02) ^a	1,87 (0,07) ^a	1,76 (0,05) ^c	0,08 (0,01) ^c	0,24 (0,02) ^c	0,057 (0,003) ^c
TILL 4 medido	5,99 (0,04)	0,77 (0,02)	1,23 (0,03)	2,86 (0,03)	0,50 (0,01)	0,42 (0,07)	0,058 (0,003)

* La desviación estándar se informa entre paréntesis. Las distintas letras indican diferencias significativas entre los valores medios ($p < 0,05$).

Los niveles de COT encontrados muestran una tendencia decreciente con la profundidad, observándose un valor máximo de 0,41 % para la muestra superior (0 a 5 cm de profundidad, R1TA). En el resto de las muestras los valores de COT no superaron el 0,03% (Figura 1, A).

El análisis mediante DRX de las distintas muestras de sedimento total permitió la identificación de cuarzo, feldespato, minerales de arcilla ($17,7$ y $19,8^\circ 2\theta$). La fracción menor de $2\mu\text{m}$ de los sedimentos del río Reconquista mostró una importante presencia de illita y menores contribuciones de interstratificados de illita/esmectita y caolinita. La presencia de interstratificados se halló principalmente en las fracciones R1A a R1C (a 0 y 29 cm de profundidad).

Los valores del área superficial específica determinados en sedimentos del río Reconquista presentaron valores entre $102,6$ y $157,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 1, B).

Los elementos traza determinados en sedimentos del río Reconquista se observan en la Figura 2. El perfil de As se observa variando con la profundidad entre 2 y 4 mg As kg^{-1} . En el caso de Pb, Cr y Zn, las concentraciones halladas presentan una leve disminución con la profundidad y luego vuelven a incrementarse hacia la muestra R1D.

Los perfiles de concentración de los elementos traza, mostraron un máximo de concentración en la fracción R1TB (5 a 13 cm de profundidad) (Figura 3) y siguen la secuencia de concentración $\text{As} > \text{Cu} > \text{Cr}$.

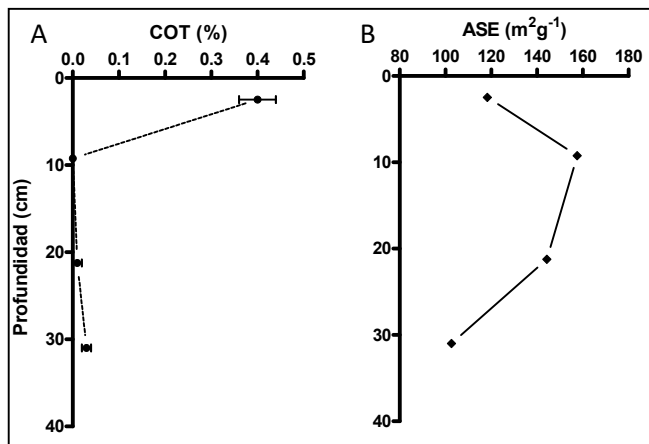


Figura 1. Perfiles de distribución del contenido de COT (%), A) y del área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), B) en sedimentos del lecho del río Reconquista (R1T).

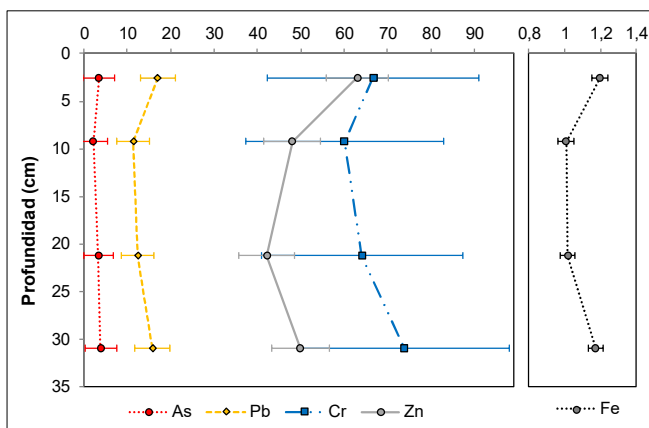


Figura 2. Perfiles de distribución de As, Pb, Cr y Zn expresados en mg kg^{-1} y perfil de Fe expresado en % de Fe en sedimentos del lecho del río Reconquista (R1T).

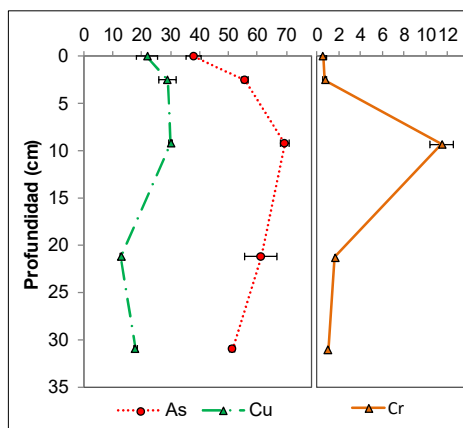


Figura 3. Perfiles de distribución de As, Cu y Cr en aguas superficiales e intersticiales del río Reconquista, expresados en $\mu\text{g L}^{-1}$.

Discusión y Conclusiones

En los sedimentos del río Reconquista, las concentraciones encontradas de Fe, Ti, Ca, K y Mn tuvieron perfiles similares entre sí, presentando una tendencia a disminuir significativamente en las dos primeras fracciones (R1A y R1B), para luego aumentar con la profundidad. Con respecto a las concentraciones de Fe, Ronco *et al.* (2008) reportaron niveles semejantes en el río Riachuelo. Las concentraciones de K halladas en el río Reconquista fueron significativamente similares a las encontradas en sedimentos superficiales en el arroyo Las Catonas. En el río Reconquista los niveles de Ca presentaron menor dispersión que los determinados en el arroyo Las Catonas (Cantera *et al.* 2018), y se encontraron concentraciones similares a las halladas por Ronco *et al.* (2008) en el Canal Oeste ($1,82\% \text{ CaO}$). En el caso del S, se observa una marcada disminución con la profundidad, con niveles que oscilan entre $0,21\%$ y $0,08\% \text{ SO}_3$.



En los sedimentos del río Reconquista, se encontraron perfiles de elementos traza de concentraciones en general menores que en el arroyo Las Catonas (Cantera *et al.* 2018), siendo más homogéneos con la profundidad. Los mismos correlacionan significativamente con el perfil de Fe y Mn lo que indicaría que estos elementos se encuentran asociados a la presencia de (hidro-)óxidos de Fe y Mn. El orden de concentraciones encontrado para las distintas fracciones fue similar al hallado en el sitio C1T (As < Pb < Cr < Zn), aunque en el río Reconquista se encontraron mayores concentraciones de Cr que de Zn. Las concentraciones halladas para los elementos traza resultaron similares a las encontradas por Rendina *et al.* (2001) en sitios cercanos en la cuenca del río Reconquista. Los niveles encontrados en los sedimentos del río Reconquista mostraron altos contenidos de Cr y Zn, y menores niveles de Pb y As. Los valores de Zn hallados en los sedimentos del lecho resultaron entre 43 y 63 mg kg⁻¹, fueron notablemente más bajos que los reportados para el río Reconquista río abajo por Porzionato *et al.* (2016) que encontraron concentraciones de aproximadamente 340 mg Zn L⁻¹. En los sedimentos analizados, se hallaron valores de Cr de entre 60 y 74 mg kg⁻¹ y de Pb entre 11 y 17 mg kg⁻¹. En todos los casos, los niveles de concentración de los elementos traza determinados en sedimentos no excedieron los niveles máximos establecidos por la Ley N° 24.051 para uso urbano, residencial o industrial.

El análisis mineralógico de sedimentos del río Reconquista permitió la identificación de cuarzo, feldespato, minerales de arcilla. En la fracción fina se encontraron minerales de illita y menores contribuciones de interstratificados de illita/esmectita y caolinita. Porzionato *et al.* (2016) encontraron una composición mineral similar en sedimentos del lecho de la cuenca del río Reconquista. Por otra parte estos componentes son comunes en los afloramientos de las barrancas del río (Cantera, 2019). Los valores de área superficial específica fueron mayores comparativamente a los hallados en sedimentos finos del arroyo Las Catonas (Cantera *et al.* 2018). Por lo tanto, se esperaría que, al tener mayor área superficial, los sedimentos del río Reconquista, tengan mayor capacidad de retención de elementos traza en los mismos. Sin embargo, los niveles de estos elementos fueron significativamente menores a los hallados en sedimentos del arroyo Las Catonas.

En las aguas intersticiales del río Reconquista, los valores de As superaron los 50 µg kg⁻¹, nivel máximo permitido para la protección de vida acuática en agua dulce (Ley N° 24.051). De la misma manera, los valores de Cu hallados para todas las fracciones analizadas resultaron mayores que las concentraciones permitidas. Particularmente, los niveles de Cr hallados en las aguas porales de la fracción R1TB mostraron concentraciones 6 veces mayores a la máxima establecida para la protección de vida acuática en agua dulce (Ley N° 24.051). Estas concentraciones superan a las encontradas en las aguas intersticiales de sedimentos del lecho en el arroyo Las Catonas para As, Cu y Cr (en R1TB). Esto podría deberse a procesos biogeoquímicos que pueden provocar un aumento de la concentración de elementos traza en agua poral debido a la mineralización microbiana de la materia orgánica (Rigaud *et al.*, 2013).

Bibliografía

- Cantera, C. G., Scasso, R. A., Tufo, A., Villalba, L. B. and dos Santos Afonso, M., 2018. Mobility of trace elements between the river water, the sediments, and the pore water of Las Catonas Stream, Buenos Aires Province, Argentina. *Environmental Earth Sciences*, 77(14), p. 535.
- Cantera, C.G., 2019. Geoquímica y procesos de intercambio de fosfatos en la interfaz sedimento/agua en el río Reconquista y el arroyo Las Catonas (Tesis doctoral). Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires.
- Porzionato, N., Tufo, A., Candal, R. and Curutchet, G., 2016. Metal bioleaching from anaerobic sediments from Reconquista River basin (Argentina) as a potential remediation strategy. *Environmental Science and Pollution Research*. 24(33):25561-25570.
- Rendina, A., De Cabo, L., Arreghini, S., Bargiela, M. and De Iorio, A. F., 2001. Geochemical distribution and mobility factors of Zn and Cu in sediments of the Reconquista River, Argentina. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 17(4), pp. 187-192.
- Rigaud, S., Radakovitch, O., Couture, R. M., Deflandre, B., Cossa, D., Garnier, C. and Garnier, J. M., 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment-water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Applied Geochemistry*, 31, pp. 35-51.
- Ronco, A., Peluso, L., Jurado, M., Bulus Rossini, G. and Salibian, A., 2008. Screening of sediment pollution in tributaries from the Southwestern Coast of the Rio de la Plata Estuary. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 15(1), pp. 67-75.



CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA Y ANÁLISIS DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS EN EL CAMPO GEOTERMAL DOMUYO, PATAGONIA

HYDROCHEMICAL CHARACTERIZATION AND ANALYSIS OF RARE EARTH ELEMENTS IN THE DOMUYO GEOTHERMAL FIELD, PATAGONIA

Villalba, E.¹; Borzi, G.¹; Santucci, L.¹; Di Lello, C.¹; Carol, E.¹; Páez, G.²

¹Centro de Investigaciones Geológicas (UNLP-CONICET), ²Instituto de Recursos Minerales (UNLP-CIC)

evillalba@cig.museo.unlp.edu.ar

Resumen

El objetivo de este trabajo es analizar la hidroquímica y el contenido de elementos de tierras raras (ETR) en arroyos y descargas geotermales en el Sistema Domuyo, Neuquén, Argentina. Para ello se colectaron muestras de agua y se determinaron in situ pH, CE y T, y en laboratorio iones mayoritarios y ETR. Los resultados evidencian que las descargas geotermales ejercen una marcada influencia en las facies químicas y salinidades en los cursos de agua superficial del área estudiada. En cuanto al contenido de ETR en el agua hidrotermal se determinó que es relativamente bajo y no modifica significativamente los patrones y concentraciones de los cursos fluviales. Pese a esto, los ETR presentan patrones normalizados distintivos en cada curso fluvial y también en las surgencias geotermales, lo que indicaría que ocurren distintos procesos geoquímicos.

Palabras clave: ETR, hidrogeoquímica, agua superficial, descarga geotermal.

Introducción

El interés en la distribución de elementos de tierras raras (ETR) en el medio ambiente y, especialmente en las aguas naturales, está relacionado con su posible uso como marcadores de procesos hidrológicos y geoquímicos (Auqué et al. 1993; Buil 2004). Las concentraciones y los patrones de los ETR se verán afectados por meteorización, hidrotermalismo y aportes de la escorrentía, lo que los convierte en trazadores potenciales para analizar la ocurrencia de estos procesos durante el flujo de agua tanto subterránea como superficial (Gob et al. 2013, Vázquez – Ortega et al. 2015).

Sobre el flanco oeste del Cerro Domuyo, en el norte neuquino, tiene lugar un gran campo geotermal al que se asocian cursos fluviales intermontanos. Los arroyos ubicados sobre la mencionada ladera drenan el agua superficial hacia la margen izquierda del río Varvarco (Fig. 1). Los arroyos más representativos en cuanto a su caudal y envergadura son el Manchana Covunco y el Covunco (Fig. 1), los cuales se alimentan principalmente del agua procedente del derretimiento de la nieve y atraviesan en su recorrido distintas descargas geotermales. En el área de estudio, el arroyo Manchana Covunco está labrado en litologías asociadas a depósitos del Precuyano de tipo sedimentario marino y a la Granodiorita Varvarco (Permotriásico), mientras que el arroyo Covunco en rocas volcánicas del Complejo Volcánico Domuyo (Terciario Superior). El objetivo del trabajo fue analizar las facies hidroquímicas y el contenido de ETR de estos arroyos y de las descargas geotermales que ocurren en sus márgenes dentro del Sistema Domuyo.

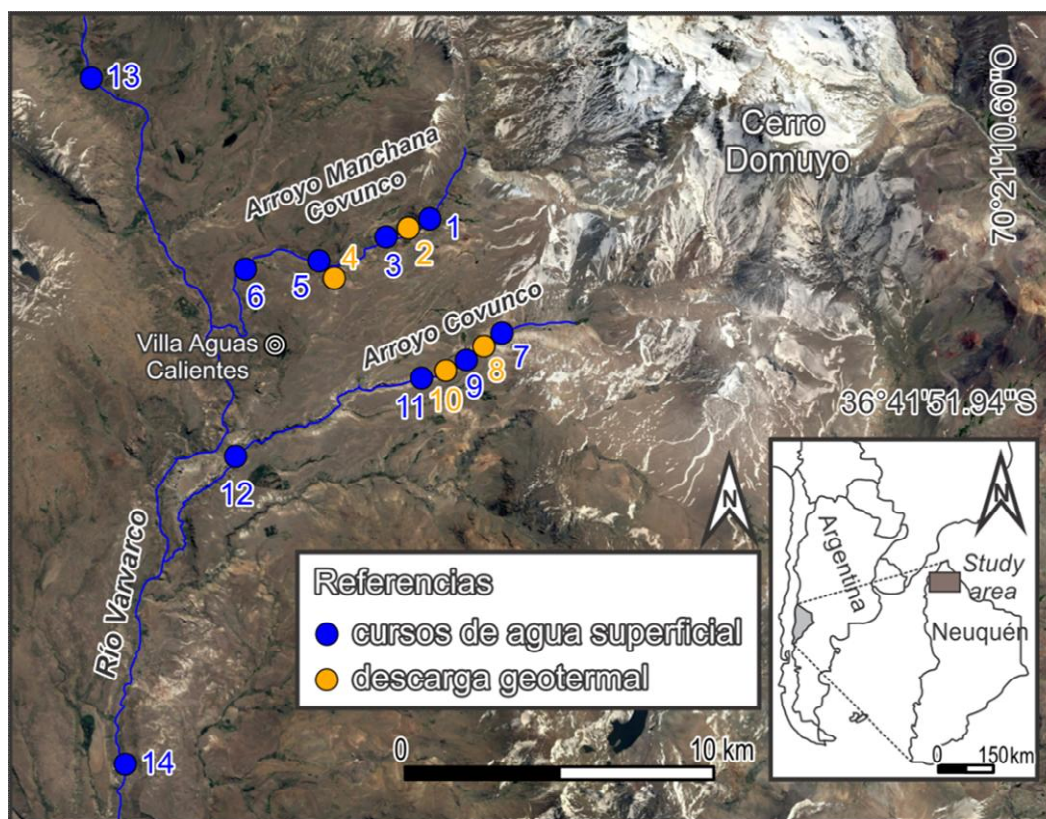


Figura 1. Mapa del área de estudio y localización de muestras.

Metodología

Se generó una red de monitoreo compuesta por 14 puntos de muestreo y medición de parámetros in situ abarcando los arroyos Manchana Covunco y Covunco, el río Varvarco y las principales descargas hidrotermales asociadas a dichos arroyos. Se midió in situ el pH, la conductividad eléctrica (CE) y la temperatura (T) del agua con un equipo multiparamétrico Lutron WA-2017 SD. En las muestras recolectadas se determinó la concentración de iones mayoritarios y ETR en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas tratando las muestras bajo normas estandarizadas (APHA, 1998). Los métodos utilizados fueron volumetría, espectrofotometría UV-Visible y fotometría de llama para iones mayoritarios e ICP-MS para el caso de la determinación de ETR.

Resultados

El arroyo Manchana Covunco (Fig. 1) presenta en sus nacientes (punto 1) facies $\text{Na-SO}_4/\text{Cl}$ con una CE de 1,43 mS/cm y 20,5°C de T. Este arroyo atraviesa en la sección media descargas geotermales (puntos 2 y 4) de tipo Na-Cl con CE y T promedio de 6,73 mS/cm y 79,7°C, respectivamente. Esto determina que aguas abajo de las mismas el agua del arroyo (punto 6) pase a ser de tipo Na-Cl, con CE de 3,46 mS/cm y T de 27,5°C. Por otro lado, el arroyo Covunco (Fig. 1) en el sector de cuenca alta (punto 7) presenta facies de tipo Ca-HCO_3 con CE de 0,83 mS/cm y una T de 15°C mientras que en el tramo de cuenca baja (punto 12) es de tipo Na-Cl con una CE de 2,37 mS/cm y una T de 20,4°C. Las descargas geotermales localizadas en el sector medio del arroyo son de tipo Na-Cl con CE media de 7,61 mS/cm y T de 63,1°C. En cuanto a los valores de pH se observa que dominan valores neutros a levemente alcalinos. No obstante, si se compara el agua del arroyo Covunco con las de las descargas geotermales, estas últimas son más alcalinas, con un valor máximo de 9,34 en la muestra 8 (Fig. 1). Ambos arroyos desembocan en el río Varvarco el cual presenta aguas arriba del arroyo Manchana Covunco (punto 13) facies de tipo Ca-SO_4 con CE de 0,34 mS/cm, mientras que la muestra tomada aguas abajo del arroyo Covunco (punto 14) es Na-Cl con una CE de 0,76 mS/cm. Esto evidencia la influencia hidroquímica que tienen ambos arroyos y las descargas geotermales sobre el río Varvarco.

En relación a los valores de ETR, se efectuó su normalización con respecto a los valores del contenido en la corteza continental superior (CCS) según McLennan (2001) y se generaron diagramas tipo Spider (Fig. 2). A pesar de que también se utilizaron ejes logarítmicos para observar cambios en las concentraciones, éstos son más notorios en los diagramas presentados por lo que no fueron mostrados. En líneas generales, tanto las muestras de los arroyos como de las descargas geotermales registran bajos contenidos de ETR respecto de la CCS presentando cada uno de los cursos patrones disímiles. En el arroyo Manchana Covunco, tanto el agua superficial aguas arriba y aguas abajo de las descargas geotermales, presentan patrones similares con marcadas anomalías positivas en La y Nd. Asimismo, se observa que a excepción de dichos elementos ocurre un leve enriquecimiento en los restantes ETR desde cabeceras a cuenca baja (Fig. 2a). El arroyo Covunco, muestra un patrón y concentraciones similares a los anteriormente descriptos observándose un claro enriquecimiento en ETR en la muestra ubicada aguas abajo antes de la desembocadura en el río Varvarco respecto a las muestras aguas arriba. En este arroyo también se observa una marcada anomalía negativa en Ce en todas las muestras (Fig. 2b). Para el caso de las descargas geotermales, todas las muestras presentan anomalías positivas en La, y sólo la muestra 2 presenta un pico positivo mayor en Nd (Fig. 2c). Nótese que las concentraciones en ETR en las descargas geotermales son inferiores a las registradas en ambos arroyos. Esta característica hace que las mismas no ocasionen cambios importantes en los contenidos y patrones de ETR en los arroyos a medida en que el curso las atraviesa.

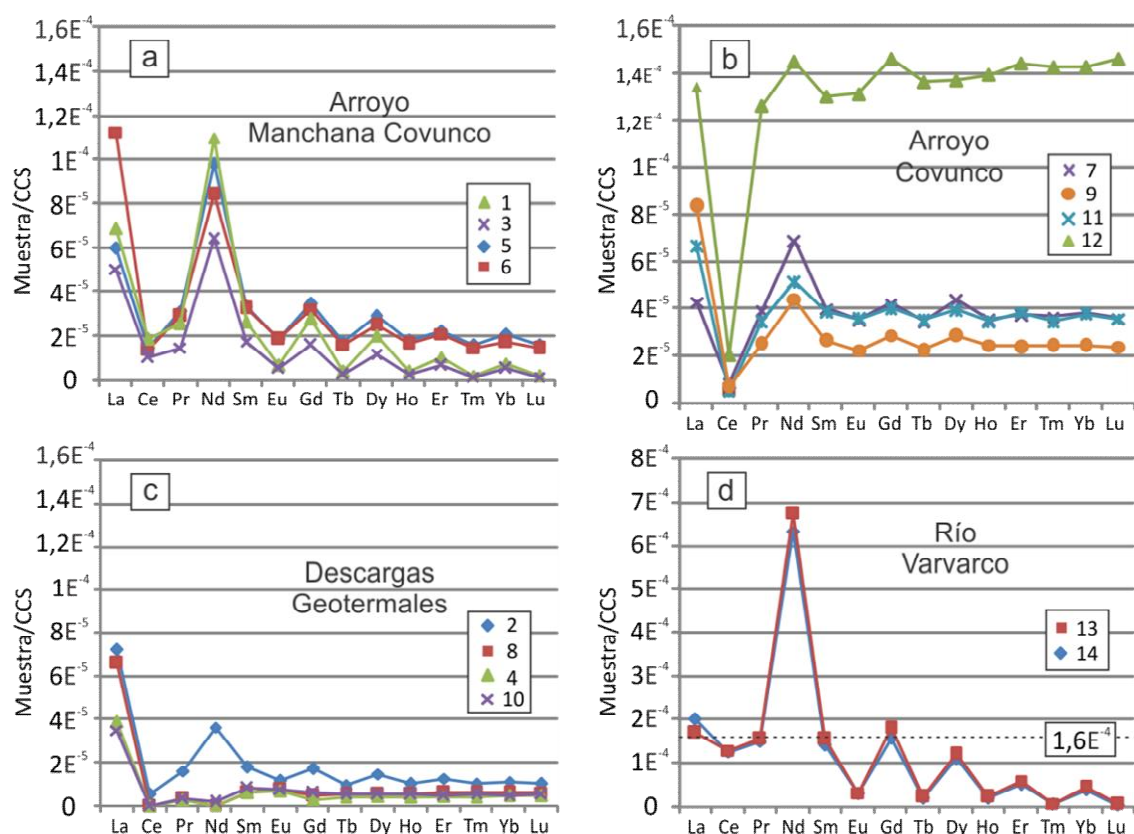


Figura 2. Diagramas Spider multielemento normalizados según los valores de la corteza continental superior (CCS) de los grupos de muestras estudiadas. La figura d presenta valor de referencia para comparación de escalas entre los gráficos.

Por último, los patrones y contenidos en los ETR del río Varvarco registrados aguas arriba y aguas abajo de la descarga de los arroyos Manchana Covunco y Covunco son similares, presentando una característica anomalía positiva en Nd (Fig. 2d). En este río las concentraciones de ETR normalizadas son un orden de magnitud mayor a las registradas en los arroyos y descargas geotermales, razón por la cual la descarga de éstos no modifica el patrón y concentraciones en el río.



Conclusiones

El análisis en conjunto de la CE y concentraciones de iones mayoritarios disueltos evidencia que las descargas geotermales ejercen una marcada influencia en las facies químicas y salinidades de los arroyos y ríos que atraviesan el Sistema Geotermal Domuyo. No obstante, el contenido en ETR es muy bajo en el agua hidrotermal y no modifica significativamente los patrones y concentraciones de los cursos fluviales estudiados. Pese a esto los ETR presentan patrones normalizados distintivos en cada curso fluvial, que indican que aunque se encuentren próximos, la interacción roca-sedimento no ocurre de igual manera en cada uno de ellos. Esto podría deberse a variaciones litológicas debido a que el arroyo Manchana Covunco, en el tramo muestreado, está labrado en litologías dado que incluyen depósitos sedimentarios marinos y granodioríticos, mientras que el arroyo Covunco, discurre en el tramo muestreado exclusivamente en rocas volcánicas. Asimismo, no se descarta la influencia de la descarga geotermal, que si bien no tiene elevadas concentraciones en ETR, puede propiciar la meteorización de las rocas en distinta forma en función de la temperatura y pH de este fluido. En los arroyos Manchana Covunco y Covunco los patrones se caracterizan por anomalías positivas en La y Nd, mientras que en el río Varvarco marcadas anomalías en Nd caracterizan sus patrones de ETR normalizados.

Bibliografía

- APHA (American Public Health Association)**, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
- Auqué, L. F., Tena, J. M., Gimeno, M. J., Mandado, J., Zamora, A., Julián, P. L.**, 1993. Distribución de tierras raras en soluciones y coloides de un sistema natural de aguas ácidas (Arroyo del Val, Zaragoza). Estudios Geológicos, 49(1-2), 41-48.
- Buil, B.**, 2004. Estudio comparativo del comportamiento geoquímico de las tierras raras en los procesos de interacción agua roca desarrollados en sistemas geotermales del Pirineo Central (Lérida) y en el sistema geológico del entorno de Mina Ratones (Cáceres). Tesis 424 pp.
- Göb S, Loges A, Nolde N, Bau M, Jacob DE, Markl G.**, 2013. Major and trace element compositions (including REE) of mineral, thermal, mine and surface waters in SW Germany and implications for water, rock interaction. Applied Geochemistry; 33: 127-152.
- McLennan, S. M.**, 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2 Paper number 2000GC000109
- Vázquez-Ortega A, Perdrial J, Harpold A, ZapataRíos X, Rasmussen C, McIntosh J et al.**, 2015. Rare earth elements as reactive tracers of biogeochemical weathering in forested rhyolitic terrain. Chemical Geology 391: 19-32.



EFFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS POR HAPS SOBRE LOS NUTRIENTES Y EL CRECIMIENTO DE *SCENEDESMUS QUADRICAUDA*

EFFECTS OF SEDIMENTS CONTAMINATION BY PAHS ON NUTRIENTS AND GROWTH OF *SCENEDESMUS QUADRICAUDA*

Rotondo, Leandro¹; Temporetti, Pedro¹; Diaz, Mónica¹; Mora, Verónica²; Pedrozo, Fernando¹.

¹Instituto de Investigaciones en Biodiversidad y Medioambiente (INIBIOMA), Centro Regional Universitario Bariloche-UNCo, CCT-Patagonia Norte, CONICET, S. C. de Bariloche 8400, Argentina, ²Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI), Facultad de Ciencias Exactas-UNLP, CCT-La Plata, CONICET, La Plata 1900, Argentina.

leandrorotondo@comahue-conicet.gob.ar

Resumen

Los sedimentos acuáticos actúan como reservorios de nutrientes así como también de contaminantes, dentro de los cuales encontramos hidrocarburos aromáticos policíclicos como fenantreno, pireno y antraceno. El fitoplancton puede ser indicador de la presencia de contaminantes, por lo que se propone su estudio en el embalse Los Barreales, Neuquén. Se caracterizó el ambiente, y se colectaron muestras para realizar un ensayo incubando sedimentos contaminados y agua filtrada, y otro en presencia de *Scenedesmus quadricauda*. Se observó una disminución en la concentración de nutrientes a partir de 500 ppm de fenantreno y pireno, y efectos tóxicos sobre *S. quadricauda* de los tratamientos con fenantreno a partir de 250 ppm a 2 y 7 días y con pireno a partir de 1000 ppm a 2 días. La contaminación de los sedimentos con Fenantreno o Pireno modifica la concentración de nutrientes en la columna de agua, y afecta el crecimiento de *S. quadricauda*.

Palabras clave: sedimentos, hidrocarburos, nutrientes, bioindicador.

Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son contaminantes ubicuos y principales componentes de combustibles fósiles tales como el petróleo, identificándose entre los más tóxicos al Fenantreno (Fn), el Pireno (Pr) y el Antraceno (An) (Peluffo, 2016). Ante la presencia de contaminantes, los sedimentos de los ambientes acuáticos, juegan un importante rol debido a que pueden actuar como sumidero de los mismos, interviniendo, también, en el ciclo de los nutrientes, tales como el fósforo (P) y nitrógeno (N) (Eggleton *et al.*, 2004; Håkanson y Jansson, 1983). Por otro lado, se ha demostrado que las microalgas son indicadores sensibles al estrés contaminante (Munawar y Munawar 1987). Los bioensayos con fitoplancton, tanto en experimentos de microcosmos (Sibley *et al.*, 2001) como de mesocosmos (Nuy *et al.*, 2018) son las técnicas más empleadas para evaluar el impacto potencial de la contaminación. Dada la creciente explotación petrolera en el yacimiento de Vaca Muerta, es de suma importancia contar con herramientas que permitan evaluar de manera rápida y precisa el impacto que los HAPs producirán sobre los ambientes acuáticos y los suelos circundantes (Proyecto FAO UTF ARG 017/2017). Se proponen dos objetivos: 1) Estudiar el efecto que la contaminación por HAPs produce sobre la calidad de sedimentos del embalse Los Barreales (nutrientes). 2) Estudiar el posible uso de *Scenedesmus quadricauda* (microalga autóctona del ambiente bajo estudio previamente seleccionada como potencial bioindicador de contaminación por Fn en este ambiente por Rotondo *et al.* (2018) como indicador de contaminación por HAPs.

Área de estudio

El trabajo se desarrolló en el embalse Los Barreales, ubicado en la cuenca del río Neuquén y situado en la zona de explotación petrolera de Vaca Muerta, centrado en $38^{\circ}33'03''\text{S}$ y $68^{\circ}49'21''\text{O}$. En el mismo, se establecieron tres sitios de muestreo (Fig. 1), entre 19 y 39 m de profundidad, seleccionándose las muestras del sitio central para realizar las experiencias de laboratorio.

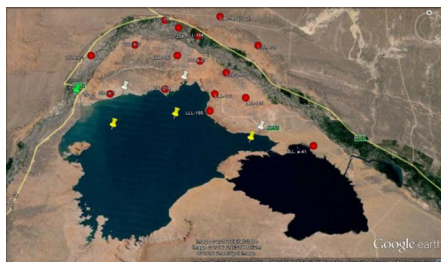


Figura 1: Sitios de muestreo en el embalse Los Barreales (en amarillo).

Materiales y Métodos

Obtención y caracterización de las muestras de agua, sedimentos y suelos para la realización de los ensayos en laboratorio: Se colectaron muestras de agua (botella Van Dorn) y sedimentos (corer tipo UWITEC). Se conservaron de acuerdo con las recomendaciones realizadas por APHA (1995). *In situ*, se midieron pH y potencial redox. En las muestras de agua se determinaron: amonio (N-NH_4^+), fósforo reactivo soluble (PRS), fósforo total (PT) y nitrógeno total (NT) (APHA, 1995). En sedimentos se determinó capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Summer y Miller, 1996), PT (digestión ácida con H_2SO_4 y H_2O_2 ; Murphy y Riley, 1962), Carbono total (CT) y NT (Thermo Flash EA 1112). La caracterización geoquímica se analizó por SEM-EDAX. La presencia y concentración de los PAHs se determinó por cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (CG-FID).

Caracterización de las asociaciones de especies fitoplanctónicas: Se colectaron muestras de agua en superficie, 2, 6, 10, 18 y fondo (39 mts). Las muestras se fijaron con lugol-acético y el recuento algal se realizó mediante microscopio invertido (Utermöhl). Las especies fueron identificadas a partir de la bibliografía específica para cada grupo algal.

Evaluación de la respuesta (nutrientes) de los sedimentos a la contaminación por HAPs: Se consideraron como valores iniciales (controles) los determinados en los sedimentos del embalse. Las muestras de sedimentos fueron incubadas por triplicado, en frascos de vidrio con concentraciones crecientes (de 0 a 1000 ppm) de Fn, An o Pr (patrones calidad analítica). La temperatura de incubación fue de 25°C , y los HAPs se incorporaron a los sedimentos de acuerdo a Kulik *et al.* (2006). Los sedimentos contaminados se incubaron con agua del embalse. Se evaluó la disponibilidad de nutrientes en función de las dosis de HAPs a partir de la determinación de la concentración de N-NH_4^+ y PRS en solución. Se realizó un Análisis de Varianza (ANOVA) de una vía para determinar las diferencias significativas entre sedimentos contaminados y sin contaminar (5 % de significación).

Bioensayos con *S. quadricauda* utilizando diferentes HAPs: Se realizaron los ensayos con monocultivos de esta especie y sedimentos contaminados artificialmente como se detalló en la actividad anterior. Los mismos se realizaron por triplicado, a temperatura constante (25°C) y 12 hs luz, $50 \mu\text{molfoton} \cdot \text{seg}^{-1}$. Se cosecharon a los 2 y 7 días de incubación. Se realizó el recuento celular de cada frasco mediante microscopio invertido. Se realizó un Análisis de Varianza (ANOVA) de una vía para determinar las diferencias significativas (5 % de significación).

Resultados

El embalse es un sistema alcalino ($\text{pH} = 8,2$), con elevada conductividad ($265,2 \mu\text{S}/\text{cm}$), y concentraciones promedio de $\text{PT}=30,2 \mu\text{g}/\text{l}$, $\text{NT}=123,5 \mu\text{g}/\text{l}$, $\text{PRS}=5 \mu\text{g}/\text{l}$, $\text{NH}_4^+=7 \mu\text{g}/\text{l}$ y clorofila "a"= $1,4 \text{ mg}/\text{m}^3$. Los sedimentos presentaron concentraciones promedio de $\text{PT}=895 \mu\text{g}/\text{g d.w.}$, $\text{NT}=0,06 \%$, $\text{CT}=0,7 \%$ y $\text{CIC}=30 \text{ mg}/100\text{g}$. La textura arenosa ($2-0,05 \text{ mm}$), con alto porcentaje (35%) de arena muy fina ($0,25-0,05\text{mm}$) respecto de las demás fracciones. La composición mineral de los sedimentos, (% de óxidos), resultó en promedio: SiO_2 (55,4%)> Al_2O_3 (18,4%)> Fe_2O_3 (8,9%)> CaO (5,3%)> K_2O (3,2%)> MgO (2,9%)> Na_2O (2,8%)> TiO_2 (1,2%)> F_2O (1,2%)> P_2O_5 (0,4%) > SO_3 (0,3%). La concentración de Fn, An y Pr en los sedimentos del embalse fueron, en promedio, de 8,11, 0,77 y 0,82 ppm, respectivamente. Los siguientes grupos algales fueron identificados en el promedio anual de sucesión estacional: **Bacillariophyta** (*Cyclotella stelligera*; *Stephanodiscus* sp.; *Melosira granulata*); **Clorophyta** (*Scenedesmus quadricauda*; *Monoraphidium* sp.); **Criptophyta** (*Plagioselmis* sp.); **Dinophyta**: *Ceratium* sp. y **Cianophyta** (*Dolichospermum* sp.; *Merismopedia* sp.).

Evaluación de la respuesta (nutrientes) de los sedimentos a la contaminación por HAPs: Las concentraciones de PRS y N-NH_4^+ en la columna de agua para los distintos tratamientos (HAPs y concentraciones en ppm) se muestran en la Fig. 2. Se observó una disminución, significativa, en la liberación de PRS y N-NH_4^+ hacia la columna de agua, en los tratamientos de concentraciones mayores (500 y 1000 ppm) para Fn y Pr (Tabla 1). Los sedimentos contaminados con An no mostraron diferencias significativas para ninguno de los dos nutrientes, respecto al control. Una posible explicación para estos resultados podría estar relacionada a la CIC. Según Liang *et al.* (2006), el incremento de la CIC afecta significativamente la retención de nutrientes cuando el suelo tiene mayor concentración de HAPs. Sin embargo, futuras determinaciones de este parámetro deben ser realizadas para corroborar esta hipótesis.

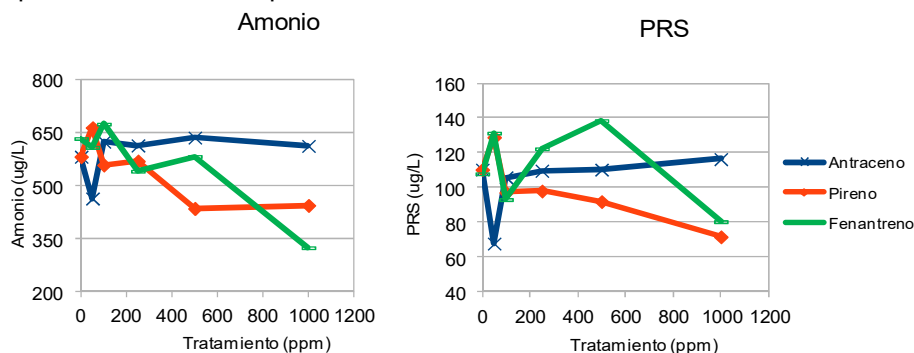


Figura 1: Concentraciones de NH_4^+ y PRS en la columna de agua para los distintos tratamientos (HAPs) y concentraciones de los mismos (50, 100, 250, 500 y 1000 ppm).

Tabla 1. ANOVA de una vía con 5% de significancia para cada tratamiento (HAP), comparando entre las distintas concentraciones de HAPs.

Compuesto	Amonio			PRS		
	gl	F	p-valor	gl	F	p-valor
Antraceno	5	4,99	0,015	5	2,77	0,08
Pireno	5	30,39	<0,0001	5	7,8	0,0031
Fenantreno	5	43,34	<0,0001	5	48,91	<0,0001

Bioensayos con *S. quadricauda* utilizando diferentes HAPs: Los valores de abundancia celular en los tratamientos con los diferentes HAPs y las concentraciones de los mismos se muestran en la Fig. 3. Se observaron diferencias significativas para Fn (a los 2 y 7 días y concentraciones superiores a 250 ppm) y Pr (a los 2 días para la concentración de 500 ppm). Sin embargo, no se observaron efectos significativos en ninguno de los tratamientos con An (Tabla 2). Means *et al.* (1980) relacionaron la adsorción de los HAPs en sedimentos de ríos con la solubilidad y coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow}) de diferentes HAPs. Por otro lado, Seiler *et al.* (2014) vinculan los efectos tóxicos diferenciales de los HAP a estos dos parámetros. Estos autores determinaron una diferente biodisponibilidad de cada HAP, teniendo en cuenta su solubilidad en agua (Fn = 1150 ug/L, An = 43,4 ug/L y Pr = 135 ug/L) y log K_{ow} (Fn=5,61, An=5,33 y Pr=5,32). Los resultados obtenidos en nuestro trabajo podrían relacionarse a la solubilidad de los HAPs ensayados debido a que el K_{ow} es similar para los tres HAPs. Estudios complementarios deben ser realizados para relacionar estos parámetros con la concentración de carbono orgánico en los sedimentos del ambiente, y con la actividad química de cada HAP en los sistemas propuestos, a fin de obtener un parámetro predictivo de toxicidad de acuerdo a lo propuesto por Engraff *et al.* (2011).

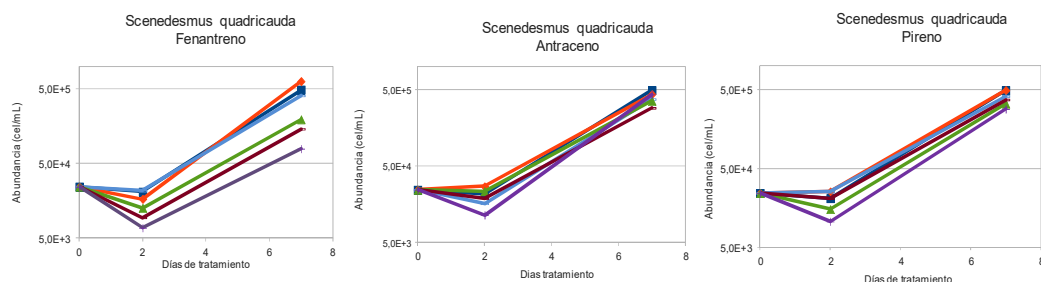


Figura 3: Abundancia de *Scenedesmus quadricauda* para los distintos tratamientos (HAPs) y concentraciones.

Tabla 2. ANOVA de una vía con 5% de significancia para la abundancia celular en cada tratamiento (HAP), comparando entre las distintas concentraciones de HAPs.

Compuesto	Día	Abundancia		
		gl	F	p-valor
Antraceno	2	5	2,93	0,0638
	7	5	1,65	0,2261
Pireno	2	5	6,46	0,0039
	7	5	1,68	0,2703
Fenantreno	2	5	6,56	0,0077
	7	5	24,45	0,0001

Conclusiones

La contaminación de los sedimentos del embalse Los Barreales con HAPs modifica la liberación de nutrientes desde estos hacia la columna de agua, así como también afecta el crecimiento de *S. quadricauda* a concentraciones mayores a 250 ppm para el Fn y 1000 ppm para el Pr. Estos resultados indican que los bioensayos con especies algales sensibles del ambiente constituyen una herramienta útil y rápida para detectar el efecto de la contaminación por hidrocarburos.

Bibliografía

- APHA.** 1995. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". **1995. American Public Health Association, Washington, U.S.A. 1134 pp.**
- Eggleton, J., & Thomas, K.** 2004. "A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events". *Environment International* 30, 973-980.
- Engraff, M., Solere, C., Smith, K., Mayer, P. & Dahllöf, I.** 2011. "Aquatic toxicity of PAHs at PAH mixtures at saturation to benthic amphipods" *Aquatic toxicology* 102, 142-149.
- Hakanson, L. & Jansson, M.** 1983. "Principles of Lake Sedimentology". Springer-Verlag, Heidelberg, 316 pp.
- Kulik, N., Goi, A., Trapido, M. & Tuhkane, T.** 2006. "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil". *J Environ Manag* 78:382-391.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, B., O'Neill, B., Skjemstad, O., Thies, J., Luizao, F.J., Petersen, J. & Neves, E.G.** 2006. "Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils". *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70:1719-1730
- Means, J., Wood, S., Hassett, J. & Banwart, W.** 1980. "Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils". *Env. Science & Technology* 0013-936X/80/0914-1524.
- Munawar, M. & Munawar, I.F.** 1987. "Phytoplankton bioassays for evaluating toxicity of in situ sediments contaminants". *Hydrobiologia* 149: 87 -105.
- Murphy, J. & Riley, J.P.** 1962. "A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters". *Anal Chim Acta* 27:31-36.
- Nuy, J. K., Lange, A., Beermann, A. J., Jensen, M., Elbrecht, V., Röhl, O. y Boenigk, J.** 2018. *Science of The Total Environment*, 633, 1287-1301.
- Peluffo, M.** 2016. "Remediación de suelos contaminados con hidrocarburos policíclicos aromáticos mediante oxidación química". Tesis doctoral, UNLaPlata, 203 pp.
- Proyecto FAO UTF ARG 017.** DT N° 9 "Aspectos Ambientales de la provincia del Neuquén". Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
- Rotondo, L., Mora, V., Diaz, M., Temporetti, P., Beamud, G., Baffico, G. y Pedrozo, F.** 2018. "Respuesta de los sedimentos y el fitoplancton del embalse los barreales a contaminación por fenantreno". VII Congreso SETAC ARG, San Luis, Argentina.
- Seiler, T-B, Best, N., Fernqvist, M.M., Hercht, H, Smith K., Braunbeck, T., Mayer, P., Hollert, H.** 2014. "PAH toxicity at aqueous solubility in the fish embryo test with *Danio rerio* using passive dosing". *Chemosphere* 112, 77-84.
- Sibley, P., Harris, M., Bestari, K., Steele, T., Robinson, R., Gensemer, R., Day, K. y Solomon, K.** 2001. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 20, No. 12, pp. 2785-2793.
- Summer, M.E. & Miller, W.P.** 1996. "Cation exchange capacity and exchange coefficients". En *Methods of Soil Analysis. SSSA Book Series: 5, Part 3. Chemical Methods. Chapter 40: 1201- 1229. Madison, Wisconsin, USA. 1390 p.*

ESTEROLES EN MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO Y EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO SALADO (BUENOS AIRES)

STEROLS IN SUSPENDED PARTICULATE MATER AND SEDIMENTS FROM THE SALADO RIVER BASIN (BUENOS AIRES)

Heguilor, S.^{1,2}; Speranza, ED.^{1,2}; Astoviza, MJ.¹; Migoya, MC.^{1,2}; Skorupka, CN.¹; Colombo, JC.^{1,3}

¹Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica, FCNyM, UNLP, La Plata, Argentina,

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), CABA, Argentina,

³Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Provincia de Buenos Aires, La Plata, Argentina.

heguilor@fcnym.unlp.edu.ar

Resumen

Con el objetivo de evaluar la composición de esteroides como biomarcadores de fuentes de materia orgánica en el Río Salado, se analizaron el material particulado suspendido (MPS) y los sedimentos (SED) para determinar la textura, el contenido orgánico (COT) y la huella de esteroides. En peso seco, los esteroides son 16 veces más abundantes en el MPS respecto de SED (227 ± 370 Vs. 14 ± 20 $\mu\text{g/g}$) reflejando diferencia granulométrica (limos+arcillas $99,9 \pm 0,2$ Vs. $62 \pm 27\%$) y COT ($7,4 \pm 2,5$ Vs. $1,4 \pm 1,2\%$). La diferencia se atenúa al normalizar por finos o COT ($\text{MPS/SED} = 5$ y 2), con fuerte variabilidad espacial asociada a la diferencia de aportes. La composición general en ambas matrices está dominada por esteroides vegetales terrestres (47 ± 13 y $49 \pm 12\%$), colesterol animal y algal (20 ± 8 y $12 \pm 6\%$) y esteroides fecales (12 ± 17 y $14 \pm 14\%$) principalmente coprostanol. La zona central está fuertemente impactada por aportes cloacales con valores extremos en el arroyo Chivilcoy (coprostanol 1349 y 29 $\mu\text{g/g}$).

Palabras clave: Esteroides, Río Salado, Marcadores fecales.

Introducción

Los esteroides son lípidos policíclicos persistentes, ampliamente distribuidos en las membranas biológicas de organismos eucariotas y relativamente específicos respecto a su origen, por lo que se utilizan como marcadores de fuentes de materia orgánica. Derivan de algas (diatomsteroides), plantas vasculares (β sitosterol) y materia fecal (coprostanol). Los esteroides fecales y sus productos de degradación han sido extensamente utilizados para determinar la magnitud y antigüedad de la contaminación por fuentes urbanas, industriales y agrícolas y ganadera (Leeming et al., 1996, Writer et al., 1995). El Río Salado abarca un área de 150.000 km^2 que atraviesa la Provincia de Buenos Aires de NO a SE y desemboca en la Bahía de Samborombón del Río de la Plata. Su cauce incluye lagunas y arroyos y se haya afectado por la actividad agrícola, ganadera y por centros urbanos. El objetivo de este trabajo es determinar fuentes y variaciones espaciales de la materia orgánica en la cuenca del Río Salado mediante el análisis de esteroides en material particulado suspendido y sedimentos superficiales.

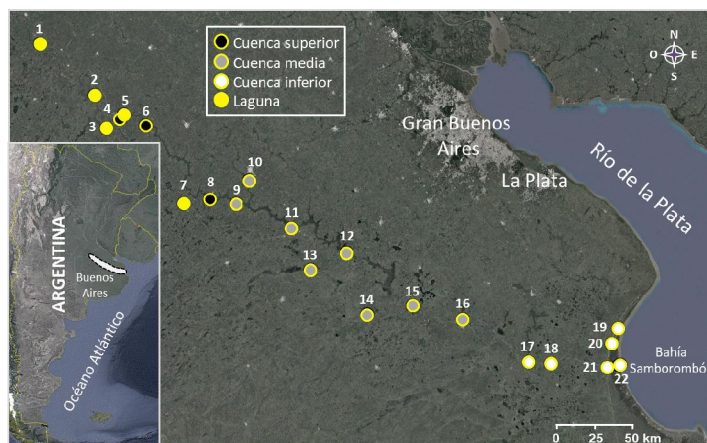


Figura 1. Estaciones de muestreo en la cuenca del Río Salado.

Materiales y Métodos

Se colectaron sedimentos superficiales (SED) con draga de acero inoxidable tipo Van Veen HydroBios y agua en 21 sitios distribuidos a lo largo de la cuenca (Fig. 1) en agosto y septiembre de 2018. El material particulado en suspensión (MPS) se obtuvo filtrando 2-3 litros de agua con discos de fibra de vidrio (GF-C) prepesados. Las muestras fueron liofilizadas y extraídas con éter de petróleo y diclorometano mediante ultrasonificación y centrifugación. Los extractos fueron concentrados bajo N_2 y fraccionados en columnas de gel de sílice eluidas secuencialmente con éter de petróleo, diclorometano y metanol. Los esteroides, contenidos en la última fracción, fueron concentrados bajo N_2 y derivatizados a sus trimetilsililéteres (BSTFA-TMCS 10:1; 2hs a 60°C). Los extractos, resuspendidos en tolueno, fueron analizados por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (Agilent 6850/5973) con escaneo total, en base a curvas de calibración obtenidas con mezclas de estándares (Sigma Aldrich, Steraloids). El análisis granulométrico se realizó por difracción láser (CILAS 990L) y el contenido de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno se midió por combustión catalítica a alta temperatura en un analizador elemental (Thermo CE Flash EA 1112). La concentración de clorofila en MPS se obtuvo mediante filtración (GF-C), extracción con acetona 90% y medición por espectrofotometría UV-VIS (Strickland y Parsons, 1972).

Resultados

Concentraciones

Las concentraciones de esteroides totales en el MPS son alrededor de un orden de magnitud superiores a las de los sedimentos (227 ± 370 Vs. 14 ± 20 $\mu\text{g/g}$, respectivamente; Tabla 1), reflejando la predominancia de material más fino (limos+arcillas) de adsorción preferencial para componentes hidrofóbicos como los esteroides en el MPS (finos: $99,9 \pm 0,2\%$ Vs. $64 \pm 28\%$ en MPS y sedimentos, respectivamente). Las concentraciones de esteroides normalizadas por finos muestran menor diferencia (158 ± 226 Vs. 23 ± 24 $\mu\text{g/g}$) mientras que las normalizadas por el carbono orgánico total que es cinco veces mayor en el MPS (COT: $7,4 \pm 2,5$ Vs. $1,4 \pm 1,2\%$) son como cabe esperar, aún más semejantes (3268 ± 5398 Vs. 1181 ± 954 $\mu\text{g/g}$ COT; Tabla 1). La diferencia de concentraciones que persiste entre MPS y SED reflejaría los aportes directos más frescos en el MPS y la degradación progresiva de los esteroides durante su acumulación en los sedimentos.

Tabla 1. Concentraciones de esteroides en material particulado suspendido (MPS) y sedimentos (SED) del Río Salado. Lag.: laguna; A.: arroyo; L+A: limos+arcillas; COT: Carbono Orgánico Total

		Esteroides ($\mu\text{g/g}$ PS)				Total ($\mu\text{g/g}$ norm. l+a)		Total ($\mu\text{g/g}$ norm. COT)		Copro/ Copro+Epi		5 β /5 α + colesterol	
		Coprostanol	SED	Total	SED	MPS	SED	MPS	SED	MPS	SED	MPS	SED
1	Lag. El Chañar	7,2	0,4	168	8	141	13,7	1917	897	0,7	0,8	0,22	0,28
2	Lag. Mar Chiquita	1,1	0,0	95	4	65	34,1	1106	2741	1,0	0,7	0,06	0,05
3	Lag. de Gómez	1,0	0,1	79	10	81	11,8	724	3065	0,6	0,7	0,04	0,13
4	Junín	0,6	-	62	-	41	-	630	-	0,6	-	0,02	-
5	Lag. Carpincho	0,5	0,1	115	3	55	55,2	1150	2408	0,7	0,8	0,04	0,34
6	RN7 O'Higgins	15,7	0,8	158	8	106	10,8	1534	662	0,9	0,9	0,36	0,84
7	Lag. de Bragado	1,8	2,2	165	75	105	86,2	2205	2233	0,7	0,8	0,07	0,11
8	RN5 Alberti	6,9	0,0	127	5	81	8,3	1302	173	0,9	0,9	0,20	0,86
9	RP51 Chivilcoy	9,3	1,5	125	36	88	48,5	1430	910	0,9	0,9	0,32	0,21
10	A. Chivilcoy	1349	29	1771	67	1093	75,7	25890	2949	1,0	0,9	8,54	8,59
11	RP30 Riestra	10,1	0,8	286	14	173	15,4	3575	506	0,9	0,8	0,19	0,58
12	RN205 Roque P.	4,7	0,6	121	17	122	22,6	1684	641	0,8	0,8	0,26	0,29
13	A. Saladillo	5,5	0,2	252	11	245	38,3	3646	1462	0,9	0,8	0,11	0,11
14	A. Las Flores	7,3	0,0	295	1	213	1,7	3046	88	0,9	0,8	0,23	0,15
15	RN3 Monte	4,9	0,1	165	5	105	7,4	3153	801	0,8	0,8	0,13	0,16
16	Gral. Belgrano	3,5	0,3	141	8	112	11,6	2394	1016	0,9	0,8	0,11	0,33
17	RP57 Lezama	2,3	0,0	143	2	120	1,9	2615	208	0,9	1,0	0,06	0,15
18	RP2 Guerrero	2,6	0,7	145	11	103	13,0	2479	771	0,7	0,7	0,09	0,59
19	RP11 Río Sal.	-	0,1	47	10	-	-	2314	693	0,8	0,6	0,04	0,34
20	RP11 Aliv. Sal.	0,4	0,1	69	7	52	7,4	2562	453	0,7	0,7	0,03	0,09
21	RP11 Canal 15	0,4	0,3	-	3	66	10,3	-	941	-	0,6	-	0,15
22	Canal 15 des.	-	0,1	-	5	-	-	349	-	0,9	-	-	0,11
Promedio		72	2	227	15	158	23	3268	1141	0,8	0,8	0,56	0,69
DE		301	6	370	20	226	24	5398	948	0,1	0,1	1,88	1,83

Como se observa en los desvíos estándares de las medias, tanto los esteroides en el MPS como en los sedimentos, muestran gran variabilidad espacial, aun normalizados por COT (Tabla 1), reflejando la diferencia de aportes naturales y principalmente antrópicos (esteroides fecales) entre sitios. Los mayores valores de esteroides totales en MPS ($6832 \pm 9363 \mu\text{g/g COT}$) se encuentran en la zona media de la cuenca (entre A. Chivilcoy y Monte) decreciendo progresivamente hacia la cuenca inferior ($2493 \pm 132 \mu\text{g/g COT}$) y especialmente en la cabecera que muestra valores mínimos ($1106 \pm 508 \mu\text{g/g COT}$). En los sedimentos, las concentraciones más elevadas se registran en las lagunas respecto de los valores más bajos de la cuenca inferior (2269 ± 831 Vs. $613 \pm 287 \mu\text{g/g COT}$) probablemente debido a su menor hidrodinamismo que favorece la acumulación de material (sumideros) proveniente del cauce principal y de efluentes de zonas pobladas aledañas. El Arroyo Chivilcoy presenta valores extremos de esteroides (MPS > 25.000, SED: $2949 \mu\text{g/g COT}$), que superan en 5-10 veces a los de la cuenca baja.

Composición

La composición de esteroides en toda la cuenca está dominada por los aportes de la vegetación terrestre como lo indica la abundancia de esteroides vegetales, β sitosterol, campesterol, stigmaterol (MPS: $47 \pm 13\%$, SED: $49 \pm 12\%$), con claro predominio de β sitosterol (MPS: $24 \pm 7\%$, SED: $35 \pm 11\%$). Como es de esperar por la elevada concentración de clorofila fitoplanctónica en toda la cuenca ($185 \pm 117 \mu\text{g/l}$), en el MPS se observa una mayor contribución de esteroides algales (diatomsterol) respecto de los sedimentos (MPS: $12 \pm 8\%$ Vs. SED: $4 \pm 4\%$), donde persisten diferencialmente los esteroides de mayor peso molecular de origen terrestre. El colesterol es también más abundante en el MPS que en los sedimentos (MPS: 20 ± 8 , SED: 12 ± 6) y parece tener un origen mixto, animal y algal. Entre las algas, las cianobacterias son muy abundantes durante todo el año en el Río Salado (Bazzuri et al., 2004) y su contenido de colesterol es elevado ($24 \pm 21\%$; Volkman, 1986). Los esteroides de origen fecal (coprostanol, coprostanona, epicoprostanol, 24etilcoprostanol) son también muy abundantes (MPS: $12 \pm 17\%$, SED: $14 \pm 14\%$) reflejando el impacto de desagües cloacales en la cuenca; el 24etilcoprostanol indicador de aportes fecales del ganado es abundante en El Chañar (MPS: 12% , SED: 11%) y RN5 Alberti (MPS: 5% , SED: 26%). Los sitios más contaminados son los de la zona central, especialmente el arroyo Chivilcoy y algunos casos puntuales como la laguna El Chañar (Fig. 2).

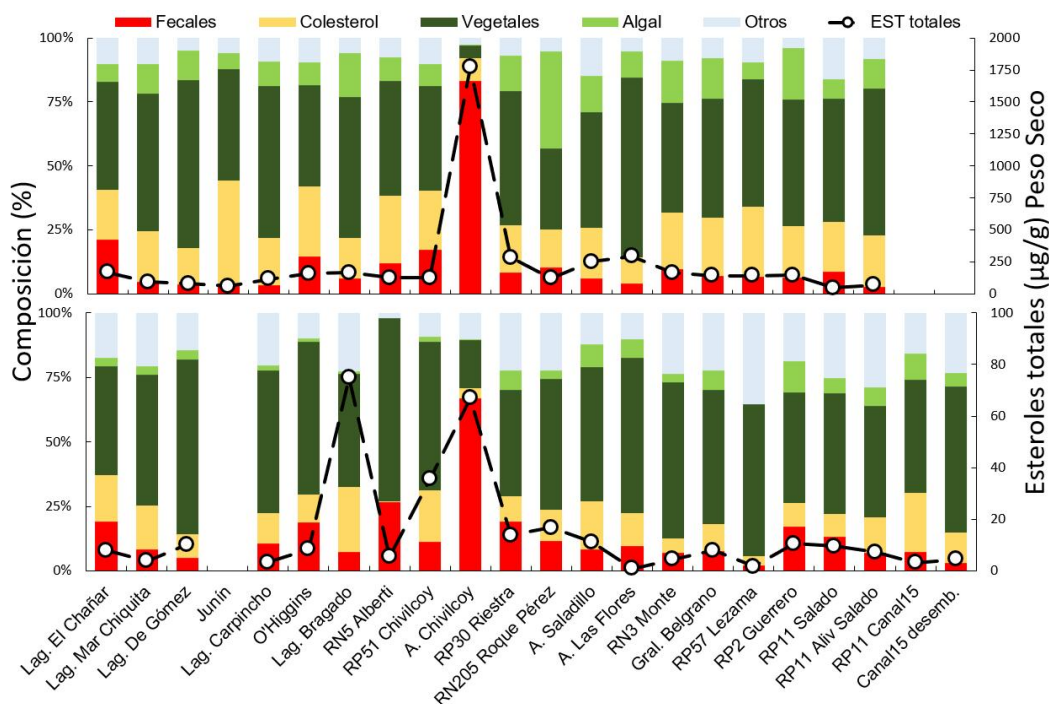


Figura 2. Concentración total y composición de esteroides en material particulado suspendido (arriba) y sedimentos (abajo) de la cuenca del Río Salado. Fecales: coprostanol + epicoprostanol + coprostanona + 24etilcoprostanol; Vegetales: β sitosterol + campesterol + stigmaterol. Algal: diatomsterol. Colesterol de origen mixto, animal y cianobacterias. Lag.: laguna; A.: arroyo.



La zona central es la más impactada, con concentraciones de coprostanol que triplican el promedio de la cuenca en MPS (230 ± 548 Vs. 72 ± 301 $\mu\text{g/g}$) y sedimentos (5 ± 12 , Vs. 2 ± 6 $\mu\text{g/g}$), probablemente reflejando la influencia de las ciudades de Bragado, Chivilcoy y Alberti. El valor extremo se registra en el arroyo Chivilcoy (MPS: 1349, SED: 29 $\mu\text{g/g}$), con una huella fresca con índices coprostanol / coprostanol + epicoprostanol (degradación) cercanos a la unidad, indicando aportes cloacales crudos. La ciudad de Chivilcoy (64.000 hab., INDEC 2010) distante a 5 km del sitio de muestreo es la fuente más probable. Este sitio supera los registros de coprostanol en sedimentos obtenidos en zonas moderadamente impactadas como el Río Uruguay (nd-1,7 $\mu\text{g/g}$; Speranza et al., 2018), el Río Mississippi (EE.UU., <1-7,5 $\mu\text{g/g}$; Writer et al., 1995) y el Río de la Plata (Montevideo, Uruguay, <1-21 $\mu\text{g/g}$; Venturini et al., 2015).

El impacto en la zona central se confirma con los índices que comparan fuentes cloacales (numerador) y no cloacales (denominador), como el coprostanol / colestanol+colesterol (5β / 5α +colesterol; Writer et al., 1995). En el MPS de la zona central este índice ($1,6 \pm 3,4$) excede ampliamente el valor umbral (0,06) considerado por el autor como límite de aportes fecales significativos, con un máximo extremo en el arroyo Chivilcoy (8,6), y un patrón descendente hacia la cabecera ($0,08 \pm 0,08$) y la cuenca inferior ($0,05 \pm 0,03$). En los sedimentos, todas las estaciones excepto la laguna Mar Chiquita ($0,7 \pm 1,8$) superan el valor umbral.

Conclusiones

Los esteroides se encuentran principalmente asociados al MPS más fino y orgánico. Su composición evidencia aportes de vegetales terrestres y materia fecal en toda la cuenca. La contribución de esteroides algales es más significativa en el MPS y se reduce en los sedimentos por su degradación preferencial respecto de los de origen terrestre más persistentes. El estudio detallado de los esteroides fecales permite identificar a la laguna El Chañar en la cabecera de la cuenca afectada por aportes del ganado y humano, y una zona central muy impactada, donde el arroyo Chivilcoy alcanza concentraciones extremas, comparables a sitios contaminados como las costas de Montevideo (Uruguay) en el Río de la Plata.

Bibliografía

- Bazzuri, M.E., Gabellone, N. & Solari, L. 2008. Variación estacional del fitoplancton en la cuenca inferior del Río Salado (Provincia de Buenos Aires). *Biología Acuática*. 24: 137-148.
- INDEC (Instituto Nacional de Estadísticas y Censos). 2010. Censo Nacional. <http://www.indec.gob.ar> (ingresado febrero 2019).
- Leeming, R., Ball, A., Ashbolt, N. & Nichols, P. 1996. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research*. 30(12): 2893-2900.
- Speranza, E.D., Colombo, M., Skorupka, C.N. & Colombo, J.C. 2018. Early diagenetic alterations of sterol biomarkers during particle settling and burial in polluted and pristine areas of the Río de la Plata Basin. *Organic Geochemistry*. 117: 1-11.
- Strickland, J.D. y Parsons, T.R. 1972. Bulletin 167 (2nd Edition). A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada, 310pp, Ottawa.
- Venturini, N., Bicego, M.C., Taniguchi, S., Sasaki, S.T., García-Rodríguez, F., Brugnoli, E. & Muniz, P., 2015. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*. 91: 461-475.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*. 9(2): 83-99.
- Writer, J.H., Leenheer, J.A., Barber, L.B., Amy, G.L. & Chapra, S.C., 1995. Sewage contamination in the upper Mississippi River as measured by the fecal sterol, coprostanol. *Water Research*. 29: 1427-1436.



DINÁMICA ESPACIAL DEL CARBONO ORGANICO PARTICULADO EN ZONA INTERNA DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA Y SUS TRIBUTARIOS EN PRIMAVERA.

SPATIAL DYNAMIC OF PARTICULATE ORGANIC CARBON IN THE INNER ZONE OF BAHÍA BLANCA ESTUARY AND ITS TRIBUTARIES DURING SPRING.

Abasto, B.^{1,2}; Fernández E.M.^{1,2}; Girones, L.¹; Serra, A.¹; Arlenghi, J.H.¹; Arias, A.^{1,2}; Spetter, C.V.^{1,2}

¹Instituto Argentino de Oceanografía (CONICET/UNS), Bahía Blanca, Argentina.

²Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina

babasto@iado-conicet.gob.ar

Resumen

El objetivo de este trabajo fue evaluar la dinámica espacial del Carbono Orgánico Particulado (COP) en el río Sauce Chico (RSCh), el arroyo Napostá Grande (ANG) y en la zona interna del estuario de Bahía Blanca (EBB) (Argentina) durante la primavera de 2017. Se determinaron in situ los parámetros físico-químicos (pH, temperatura, salinidad), caudal, clorofila a (Cl-a), amonio (NH_4^+) y COP en agua superficial. Según los valores de salinidad se pudo observar claramente la mezcla estuarial. Se evidenció el transporte por parte del RSCh como fuente de COP para la zona interna del EBB. En ambos tributarios, la concentración de Cl-a aumentó desde las nacientes hacia la desembocadura. En sitios del ANG cercanos a la desembocadura y en el EBB, el COP y el NH_4^+ parecen provenir de la misma fuente y podría existir un aporte de NH_4^+ a través de la degradación de la MOP.

Palabras clave: Carbono Orgánico Particulado, Amonio, Río Sauce Chico, Arroyo Naposta Grande, estuario.

Introducción

Diversas fuentes alóctonas o autóctonas de Carbono Orgánico Particulado (COP) pueden ingresar a las redes alimenticias de los ríos y los ecosistemas *estuarinos* (Bianchi y Argyrou, 1997). En general, se espera que estas fuentes posean una variación temporal con una producción máxima en verano dada por la alta producción del fitoplancton y un pico de aportes alóctonos en primavera e invierno o hacia finales del otoño. La materia orgánica particulada (MOP) juega un rol fundamental en el ciclo del carbono (C); a través del hundimiento de la misma, el C es transportado hacia el interior del océano, donde mucha de esa MOP es reciclada. Solo una pequeña fracción de la MOP se hunde en las profundidades del océano y, finalmente, queda enterrada en el sedimento, lo que influye en las concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono y el ciclo global del C (Dong et al. 2010).

El estuario de Bahía Blanca (EBB) es un sistema marino costero templado caracterizado por una dinámica compleja asociada a variables físicas, químicas y geomorfológicas (Piccolo et al. 2008); se lo considera moderadamente eutrófico, en función de sus niveles de macronutrientes disueltos y clorofila (IADO, 2016). Este ambiente posee un régimen mesomareal. La amplitud media de la marea en los puertos de Ing. White y Galván (zona más interna) es de 3,8 y 2,7 m en sición y cuadratura, respectivamente (Perillo y Piccolo, 1990). EL EBB recibe un aporte, principalmente, del río Sauce Chico (RSCh) y el arroyo Napostá Grande (ANG). Ambos afluentes descargan en la cabecera del mismo una media anual de 1,9 y 0,8 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, respectivamente (Piccolo et al, 2008). El aporte de agua dulce influye en la hidrografía estuarial creando gradientes de salinidad y estratificación, asegurando un gran transporte de sedimentos, materia orgánica y nutrientes hacia el estuario. Este ecosistema constituye una zona de refugio, alimentación y reproducción de muchas especies biológicas. El uso del suelo en la región está asociado a las actividades agrícola-ganaderas, a la intensa actividad portuaria, industrial y a los grandes asentamientos urbanos costeros (> 350000 hab., General

Cerri, Bahía Blanca, Ing. White y Punta Alta), generándose desechos que llegan al sistema con diferente grado de tratamiento (Arias et al 2011, Spetter et al. 2015a, Carbone et al 2016).

Basados en la hipótesis que “los principales afluentes al EBB transportan grandes cantidades de COP que luego llegan a la zona interna del EBB”, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la dinámica espacial del COP en el RSCh, el ANG, desde sus nacientes hasta la desembocadura del estuario, y en la zona interna del EBB durante la primavera de 2017.

Materiales y Métodos:

En Noviembre de 2017 se realizó una campaña en trece (13) sitios de muestreo: del 1 al 5 en el RSCh, del 7 al 10 en ANG y los sitios 6, 11, 12 y 13 en la zona interna del EBB (Fig. 1). Se midieron *in situ* los parámetros físico-químicos (pH, temperatura y conductividad) en el agua superficial (prof ~ 0,50 m) mediante una sonda multisensor HORIBA U-10; se midió el caudal y, por último, la turbidez mediante un turbidímetro PCE-TUM20.

Las muestras de agua superficial se filtraron a través de filtros de membrana de microfibra de vidrio de 0,45 μm , previamente muflados ($\approx 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1h) para la determinación del COP y amonio (NH_4^+) y sin muflar para el caso de Clorofila *a* (Cl-a). La determinación de la concentración del COP se realizó siguiendo el método de Strickland y Parsons (1968) y de Cl-a según APHA (1998), ambas mediante el uso del espectrofotómetro UV-Vis Jenway 6715.

Las muestras de agua superficial previamente filtradas, se conservaron en recipientes plásticos en el freezer ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasta el momento de su análisis (APHA, 1998); se les realizó la determinación de la concentración de NH_4^+ según Solorzano (1969) utilizando el espectrofotómetro anteriormente descrito.

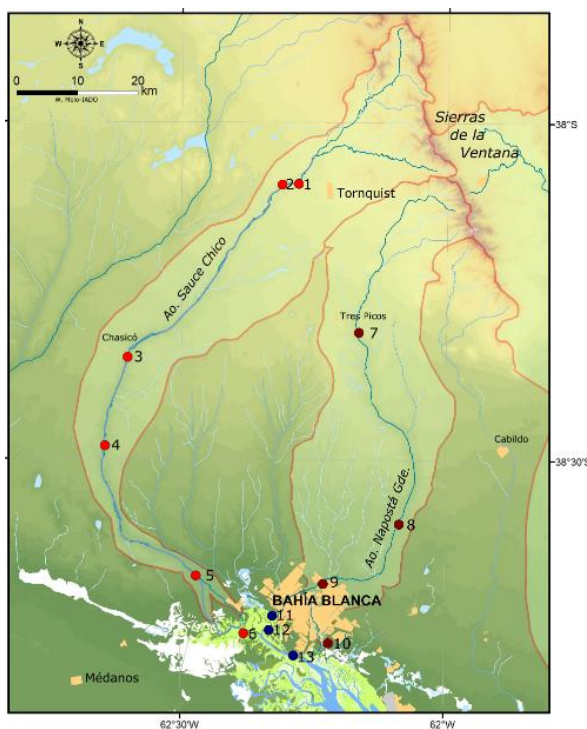


Figura 1. Localización de los sitios de muestreo y mapa indicando la Cuenca del RSCh y el ANG, y la zona interna del EBB en la Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Resultados

Los valores medios de salinidad mostraron los mayores valores en los sitios ubicados en el EBB y los menores a lo largo de las cuencas del RSCh y el ANG, mostrando claramente los dos tipos de agua (dulce y estuarial) (Tabla 1). Los valores medios más altos de temperatura se registraron en el EBB, en particular en el sitio 11 (Canal Maldonado) con un valor de $26,40^{\circ}\text{C}$ (Fig. 2). Los valores medios de pH se mantuvieron alrededor de la neutralidad (Tabla 1); sin

embargo, cabe destacar un máximo de 9,12 en el sitio 11 (Canal Maldonado) y un mínimo de 6,93 en el sitio 13 (Club Náutico). Los valores de turbidez fueron generalmente bajos, mostrando los mayores valores en la zona interna del EBB y los menores en el ANG (Tabla 1).

Tabla 1. Valores medios \pm DS de salinidad, temperatura, pH, turbidez y clorofila *a* en el río Sauce Chico, Arroyo Napostá Grande y el Estuario de Bahía Blanca, durante la primavera 2017.

	RSCh	ANG	EBB
	Medias \pm DS	Medias \pm DS	Medias \pm DS
Salinidad (UPS)	0,28 \pm 0,11	0,70 \pm 0,36	22,97 \pm 14,5
Temperatura ($^{\circ}$ C)	19,90 \pm 0,54	18,8 \pm 1,56	20,23 \pm 4,15
pH	7,71 \pm 0,34	7,38 \pm 0,12	7,78 \pm 0,94
turbidez (UNT)	12 \pm 9	9 \pm 7	22 \pm 14
Caudal ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	3,18 \pm 0,39	1,19 \pm 0,34	
Cla ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,34 \pm 2,93	3,80 \pm 2,75	2,94 \pm 1,73

La concentración de Cl-*a* estuvo entre 0,64 $\mu\text{g L}^{-1}$ en la estación 7 (ANG, cuenca alta) y 7,69 $\mu\text{g L}^{-1}$ en el sitio 5 (RSCh, previo a la desembocadura) (Fig. 2a). En ambas cuencas de agua dulce se detectó un aumento de la concentración de Cl-*a* desde sus nacientes hasta la desembocadura, que podría relacionarse con un mayor stock de nutrientes disponible para el fitoplancton.

En cuanto a la dinámica de COP, la estación 4 (en el RSCh) presentó un máximo de 1087 mgC m^{-3} , valor alto en relación a las otras estaciones de muestreo (32 – 674 mgC m^{-3}) (Fig. 2b). Se pudo observar claramente un incremento en la concentración del COP desde los sitios 1 a 4 en el RSCh (desde sus nacientes hacia el EBB) que luego fue disminuyendo a medida que el RSCh se acerca a la desembocadura (sitios 5 y 6), probablemente por efecto de dilución. Esto evidencia el transporte de COP por parte del RSCh que estaría actuando como una de las fuentes de COP para la zona interna del EBB. Tanto en el ANG como en el EBB presentaron concentraciones de COP variables. Por otro lado, la figura 2b muestra que en las estaciones 9 (ANG, paso Vanoli, previo al ingreso a la ciudad), 10 (ANG, previo a la desembocadura) y de la 11 a la 13 (EBB), la concentración de NH_4^+ siguió la misma tendencia que el COP; lo que estaría indicando allí tanto la misma fuente para ambos analitos como también el NH_4^+ proveniente de la descomposición de la materia orgánica presente (N regenerado). El máximo valor de NH_4^+ se observó en la zona interna del EBB (23,47 μM , estación 12) y fue similar a las concentraciones reportadas por Spetter et al. (2015b) para el mismo lugar.

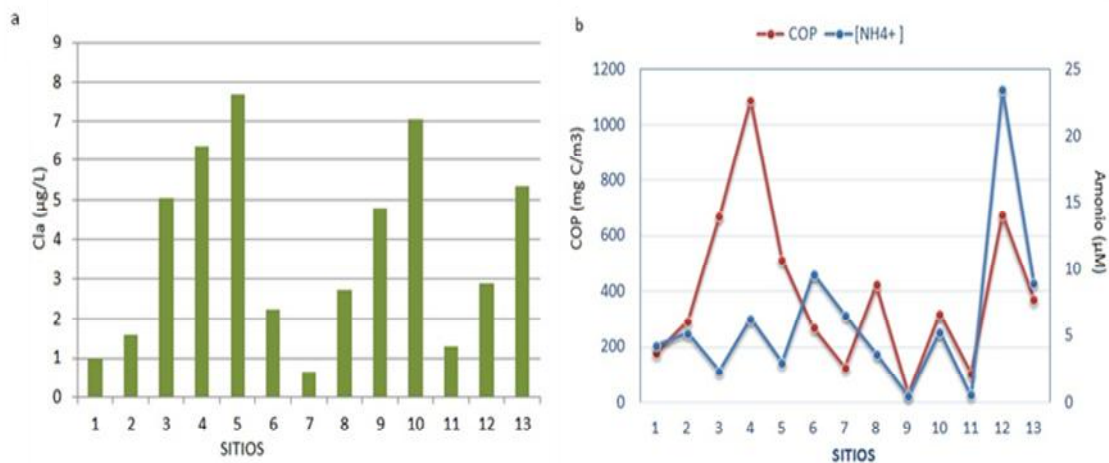


Figura 2. Distribución espacial de Cla, COP y NH_4^+ en los sitios de muestreo estudiados, durante la primavera 2017.



Conclusiones

El presente trabajo permitió conocer la dinámica espacial del COP durante la primavera de 2017 en la zona interna del EBB y en los dos principales tributarios, el RSCh y el ANG. Se evidenció el transporte por parte del RSCh como fuente de COP para la zona interna del EBB. En las estaciones del ANG cercanas a la desembocadura y en el EBB, el COP y el NH_4^+ parecen provenir de la misma fuente y, a su vez, podría existir un aporte de NH_4^+ a través de la degradación de la MOP. En ambos tributarios, la concentración de Cl-a aumentó desde las nacientes hacia la desembocadura, lo que podría estar relacionado con un mayor stock de nutrientes disponibles para el fitoplancton.

Bibliografía

- APHA.**, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D. (Eds.), 20th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington.
- Arias, A. H.; Spetter, C. V.; Freije, R. H.; Marcovecchio, J. E.**, 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in water column, native mussels (*Brachidontes sp.* and *Tagelus sp.*) and fish (*Odontesthes sp.*) from an industrialized South American estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 85: 67 – 81.
- Bianchi, T.S., Argyrou, M.E.**, 1997. Temporal and Spatial Dynamics of Particulate Organic Carbon in the Lake Pontchartrain Estuary, Southeast Louisiana, U.S.A. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 45 (5): 557 – 569.
- Carbone, M.E.; Spetter, C.V.; Marcovecchio, J.E.**, 2016. Seasonal and spatial variability of macronutrients and Chlorophyll a based on GIS in the South American estuary (Bahía Blanca, Argentina); Springer; *Environmental Earth Sciences* 75 (5): 1-13
- Dong, H-P., Wang, D-Z., Dai, M., Hong H-S.**, 2010. Characterization of particulate organic matters in the water column of the South China Sea using a shotgun proteomic approach. *Limnology and Oceanography* 55 (4): 1565 - 1568.
- IADO**, 2016. Programa de monitoreo de la calidad ambiental de la zona interior del estuario de Bahía Blanca. Informe final, Instituto Argentino de Oceanografía: 231 pp. <https://www.bahia.gob.ar/subidos/cte/informes/Informe-FINAL-Monitoreo-2015-2016.pdf>
- Lorenzen, C.J.**, 1967. Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.* 12, 343–348.
- Perillo, G. M. E.; Piccolo, M. C.**, 1991. Tidal response in the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Journal of Coastal Research* 7 (2): 437 - 449.
- Piccolo, M.C., Perillo, G.M.E, Melo, W.D.**, 2008. The Bahía Blanca Estuary: an integrated overview of its geomorphology and dynamics. En: Neves, R., Baretta, J. y Mateus, M. (eds.), *Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America, Part C: From shallow water to the deep fjord: the study sites*, IST Press, pp. 219-229
- Solorzano, L.** Determination of Ammonia in Natural Waters by the Phenolhypochlorite Method. *Limnol. Oceanogr.* 14, 799 – 801.
- Spetter, C.V., Buzzi, N.S., Fernández, E.M., Cuadrado, D.G., Marcovecchio, J.E.**, 2015a. Assessment of the physicochemical conditions sediments in a polluted tidal flat colonized by microbial mats in Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Marine Pollution Bulletin* 91, Issue 2. Special Issue, P. Muniz, Venturini, N. and A. Borja (Eds), *Marine pollution and assessment of marine status in Latin American*: 491 - 505. ISSN: 0025-326X.
- Spetter, C.V., Popovich, C.A., Arias, A.H., Asteasuain, R.O., Freije, R.H., Marcovecchio, J.E.**, 2015b. Role of Nutrients Phytoplankton Development during a Winter Diatom Bloom in a Eutrophic South American Estuary (Bahía Blanca, Argentina). *Journal of Coastal Research* 31 (1): 76 – 87.
- Strickland, J.D., Parsons, T.R.**, 1968. Determination of particulate organic carbon. In: Strickland, J.D. and Parsons, T.R. (eds.), *A Practical Handbook of Seawater Analysis, Bulletin 167*. Ottawa, Canada: Fisheries Research Board of Canada, pp. 207–211.



METALES PESADOS EN EL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA Y SU RELACIÓN CON LOS NIVELES DE METALOTIONEÍNAS EN *NEOHELICE GRANULATA*

HEAVY METALS IN THE BAHIA BLANCA ESTUARY AND ITS RELATION WITH METALLOTHIONEINS LEVELS IN *NEOHELICE GRANULATA*

Buzzi, Natalia S^{1,2}; Fernández Severini, Melisa D¹; Truchet, Daniela M^{1,2}; Villagrán, Diana^{1,2}; Fernández, Eleonora M^{1,3}; Spetter, Carla V^{1,3}

¹Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca – Argentina, ²Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina, ³Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina.

nbuzzi@criba.edu.ar

Resumen

En el Estuario de Bahía Blanca se ubican varios puertos, ciudades y uno de los complejos industriales más grandes de Sudamérica. En el presente trabajo se analizó la concentración de metales pesados en los sedimentos y en el material particulado en suspensión (MPS) y su relación con los niveles de metalotioneínas (MTs) en el cangrejo Neohelice granulata de dos sitios del estuario sometidos a diferente impacto antrópico. Los metales pesados luego de la digestión de la muestra en medio ácido, fueron leídos mediante ICP-OES y las MTs fueron determinadas por espectrometría UV-visible. Se encontraron diferencias altamente significativas en el contenido de MTs entre ambos sitios y entre cangrejos machos y hembras. Esto posiblemente se deba por un lado al distinto impacto antrópico recibido en cada sitio reflejado a su vez en la concentración de metales pesados en sedimentos y MPS; y naturalmente por el sexo.

Palabras clave: metales pesados, sedimentos, material particulado en suspensión, metalotioneínas.

Introducción

El Estuario de Bahía Blanca (EBB) (Argentina) se encuentra bajo una constante presión antrópica. Allí se ubican varios puertos (Pto. Ing. White, Pto. Galván y Pto. Rosales), ciudades (Bahía Blanca, Punta Alta, Gral. Cerri, etc.) y uno de los complejos industriales más grandes de Sudamérica (industrias químicas, petróleo, refinería, fertilizantes, etc). Desde el año 1978, en el mencionado estuario se han llevado a cabo estudios relacionados con la distribución y concentración de metales pesados en diferentes matrices bióticas y abióticas (Marcovecchio et al. 1988; Fernández Severini et al. 2009; Buzzi y Marcovecchio 2018). Entre ellas los sedimentos han sido descriptos como una fuente no puntual de contaminación y los metales unidos a ellos pueden ser liberados y afectar a los organismos acuáticos (Wang et al. 2004). El uso exclusivo de los métodos tradicionales de evaluación de metales es una herramienta útil para evaluar la contaminación ambiental pero tiene una aplicación limitada. Dado que el objetivo principal del monitoreo ambiental es proteger los sistemas biológicos / ecológicos, es necesario estudiar los efectos biológicos de la exposición a sustancias nocivas presentes en el ambiente (Langston et al. 2003). Hasta el momento nada se sabe sobre la inducción o expresión de *biomarcadores* en organismos del EBB. Las metalotioneínas (MTs) son pequeñas metaloproteínas citosólicas, su temprana inducción por metales traza en exceso hace que sean un potencial y útil biomarcador para evaluar el significado ecotoxicológico de los metales involucrados. Existen numerosos estudios que evalúan las variaciones en los niveles de MTs en crustáceos del hemisferio norte, por lo tanto, resulta interesante investigar el potencial uso de las MTs como biomarcador en una especie autóctona. El objetivo de este trabajo consistió en evaluar y comparar la concentración de metales pesados de los sedimentos intermareales y del material particulado en suspensión (MPS) y su posible influencia biológica en dos sitios del estuario diferenciados por el grado de intervención antrópica. Para determinar el efecto sobre la

biota se medirá el contenido de MTs en una especie clave del EBB como lo es el cangrejo cavador *Neohelice granulata*.

Materiales y métodos

Durante abril de 2014 se relevaron dos sitios localizados en el EBB (38°45'–39°25' S y 61°45'–62°30' O; costa SO de la prov. de Buenos Aires), la selección de los mismos se realizó en base a conocimientos previos de cada uno (Figura 1). Puerto Cuatrerros (PC): adyacente a la ciudad de Gral. Cerri, está ubicado a 15 km aproximadamente de la zona del Polo Industrial, en la zona más interna del EBB. Puerto Rosales (PR): influenciado por las actividades portuarias y el ingreso de aguas residuales urbanas sin previo o escaso tratamiento de la ciudad de Punta Alta.

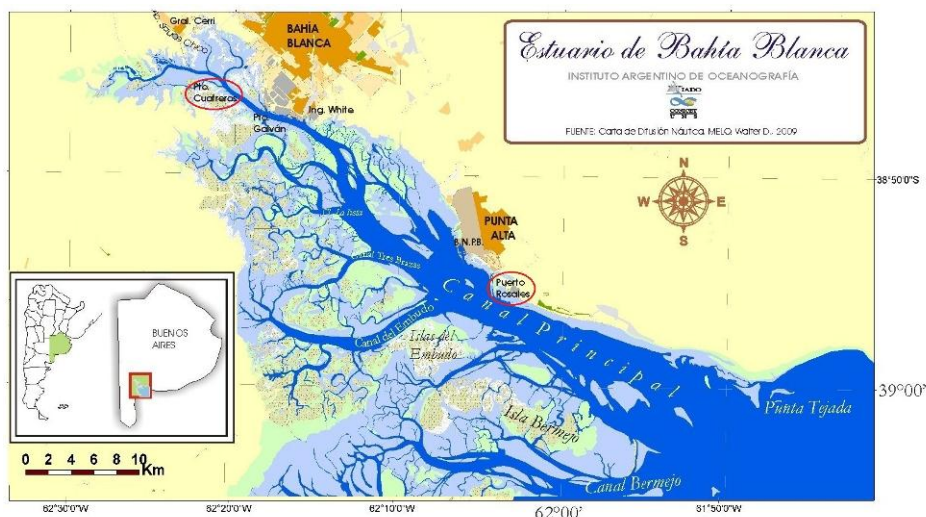


Figura 1. Localización de los sitios de muestreo, Puerto Cuatrerros y Puerto Rosales, en el EBB

En ambos sitios se tomaron muestras de sedimentos ($n=2$), MPS ($n=2$) y cangrejos machos ($n=9$) y hembras ($n=9$) de la especie *N. granulata*. Se seleccionaron cangrejos maduros en la etapa de intermuda con un ancho de caparazón entre 20 y 30 mm para hembras y entre 25 y 35 mm para machos. Simultáneamente, la temperatura, conductividad/salinidad, pH, turbidez y oxígeno disuelto (OD) se midió *in situ* utilizando una sonda multisensor Horiba U-10.

Determinación de metales pesados: las muestras de sedimentos se secaron en estufa a $50 \pm 5^\circ\text{C}$, hasta peso constante, se homogeneizaron y se tamizaron con el objetivo de obtener la fracción fina ($< 63 \mu\text{m}$) (FF). Por otro lado, las muestras de agua (1L) se filtraron a través de una membrana de ésteres de celulosa de $0,45 \mu\text{m}$ de poro empleando un equipo de filtración Millipore® y una bomba de vacío a una presión aprox. de a 750 mm de Hg. Los filtros con el MPS obtenido se secaron a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta peso constante, se pesaron y se almacenaron en desecador hasta su tratamiento analítico. Las concentraciones de metales (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn y Fe) en la FF y en el MPS se analizaron de acuerdo con la metodología de Marcovecchio y Ferrer (2005). Finalmente, la concentración de cada metal se determinó mediante espectrometría de plasma inducido acoplado con resolución óptica ICP-OES Optima 2100 DV Perkin Elmer.

Determinación de metalotioneínas: se realizaron *pooles* de 3 hepatopáncreas según sexo y sitio de muestreo. Para la cuantificación de MTs se aplicó el método espectrofotométrico de Viarengo et al. (1997). Los resultados se expresan en función de la concentración de glutatión reducido (GSH) como nmol MT/g tejido húmedo (th).

Resultados

Los parámetros fisicoquímicos registrados en la columna de agua en ambos sitios se observan en la tabla 1. En general, los valores son similares entre los sitios y se encuentran dentro del rango reportado en trabajos previos (Spetter et al. 2015 referencias allí citadas).

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos del agua

Parámetros físico-químicos	PC	PR
Temperatura (C°)	14.20	13.80
Turbidez (ntu)	51.00	—
Conductividad (CD) (mS)	49.00	—
Salinidad (%)	2.95	3.72
pH	7.97	8.20
Oxígeno Disuelto (OD) (mg/l)	9.30	—

La concentración media de los metales pesados evaluados en la FF y en el MPS de ambos sitios, demostró el siguiente orden: Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd. Sólo en los sedimentos de PR la concentración de Pb fue mayor que la de Ni (Tabla 2). Considerando ambos sitios (PC y PR), aunque no se encontraron diferencias significativas ($p > 0.1$), los valores de Cd, Cu, Pb, Zn y Fe tendieron a ser mayores en la FF de PR y los de Mn en PC. Por otro lado, en el MPS se observó un patrón casi contrario, sólo la concentración de Pb tendió a ser mayor en PR (Tabla 2).

Tabla 2. Concentración media de metales pesados en la FF de sedimentos y en el MPS de Puerto Cuatros y Puerto Rosales (* se dispone del valor de un filtro, el valor del otro filtro fue descartado debido a las diferencias con respecto a valores históricos) ($\mu\text{g g}^{-1}$; mg g^{-1} en el caso de Fe en peso seco; n.d.: no detectable).

	Sedimentos		MPS	
	PC	PR	PC *	PR
Cd	0.043 \pm 0.011	0.090 \pm 0.027	0.756	n.d.
Cu	11.132 \pm 0.578	20.593 \pm 3.933	14.170	12.61 \pm 1.525
Pb	4.664 \pm 0.905	6.302 \pm 0.729	4.492	6.975 \pm 0.787
Zn	28.085 \pm 4.825	33.095 \pm 6.330	53.750	49.1 \pm 0.37
Mn	309.875 \pm 21.325	261.875 \pm 12.525	482.500	398.15 \pm 18.05
Ni	5.800 \pm 0.596	5.327 \pm 0.575	8.095	7.236 \pm 0.017
Cr	7.286 \pm 0.829	7.288 \pm 1.304	11.180	10.77 \pm 0.32
Fe	21.205 \pm 0.805	26.642 \pm 3.298	24.510	20.53 \pm 795

El análisis de la inducción de las MTs en hepatopáncreas del cangrejo *N. granulata* mostró diferencias significativas entre ambos sitios ($p < 0.01$) y entre cangrejos hembras y machos ($p < 0.005$), luego la interacción entre ambos factores no fue significativa ($p > 0.05$) (Figura 2).

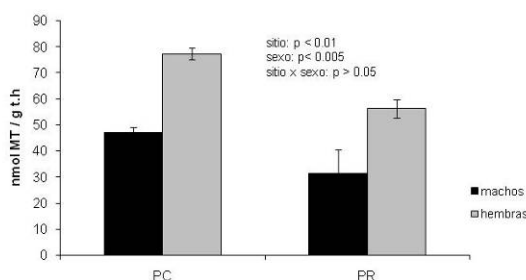


Figura 2. Síntesis de metalotioneínas (media \pm ES) en el hepatopáncreas de *N. granulata* de ambos sitios

La síntesis de MTs fue mayor en el hepatopáncreas de los cangrejos de PC (62.23 \pm 7.93 nmol MT/g th) que en los de PR (43.81 \pm 5.89 nmol MT/g th). Relacionado con el sexo, los niveles de MTs en hembras adultas (66.81 \pm 6.41 nmol MT/g th) fueron 1.7 veces más altos que en machos adultos (39.23 \pm 3.78 nmol MT/g th) (Tabla 3).

Tabla 3. Resumen de la concentración de metalotioneínas en el hepatopáncreas de *Neohelice granulata* (nmol MT / g th) de Puerto de Cuatros y Puerto Rosales y en cangrejos hembras y machos.

	Sitio de muestreo		Sexo	
	PC	PR	Hembras	Machos
Media \pm ES	62.23 \pm 7.93	43.81 \pm 5.89	66.81 \pm 6.41	39.23 \pm 3.78
Mínimo	43.33	27.14	50.45	27.14
Máximo	88.23	62.55	88.23	49.21

Conclusiones

Si bien se observa una tendencia contraria en la concentración de metales pesados en el MPS y en la FF de sedimentos entre PC y PR, estadísticamente las diferencias entre ambos sitios no fueron significativas. El comportamiento de los metales en ambas matrices podría deberse a las diferentes características de cada puerto: PC, pequeño puerto dedicado a la pesca artesanal, afectado por el dragado del Canal Principal, por las industrias presentes en Puerto Ingeniero White y por la descarga cloacal “Tercera Cuenca” (> 350000 hab); y PR, cercano a la Base Naval, al sector de reserva de combustible “Baterías”, afectado también por la descarga cloacal de Punta Alta (~ 60000 hab). Por otro lado, la presencia de biofilms en PR (Fernández et al. 2016) junto con la materia orgánica existente en los sedimentos estarían reteniendo a estos contaminantes impidiendo su liberación al ambiente. A su vez, la concentración de metales pesados hallados en el MPS de PC puede estar relacionado con la composición del mismo (tipo de sedimento y composición planctónica, Fernández Severini et al. 2018). La inducción de las MTs en *N. granulata* fue mayor en PC lo que podría estar relacionado con el tiempo de permanencia del MPS en la columna de agua en ese sector (Angeletti 2017) que posibilitaría la adsorción de los metales y luego la decantación de los mismos hacia el sedimento que estarían consumiendo los cangrejos. Los resultados preliminares de este trabajo resultan interesantes y valiosos, ya que es la primera vez que se realiza un estudio integrado de estas características en el EBB. Finalmente, el uso de estos biomarcadores en *N. granulata* puede considerarse una herramienta relativamente sencilla para complementar las metodologías de monitoreo actuales y clásicas. De todas formas la inclusión de las MTs en *N. granulata* como un potencial biomarcador en los programas de biomonitoreo requiere cierta cautela con respecto al sexo de los organismos. Esta información sienta las bases para futuros estudios relacionados con metales pesados y futuros programas de seguimiento en éste y otros sistemas acuáticos similares.

Bibliografía

- Angeletti S., 2017. Efecto bioturbador del cangrejo *Neohelice granulata* sobre la distribución y transporte de sedimento en ambientes intermareales próximos al límite sur de su distribución geográfica: un estudio poblacional comparado. Tesis Doctoral. UNS.
- Buzzi N.S. y Marcovecchio J.E., 2018. Heavy metal concentrations in sediments and in mussels from Argentinean coastal environments, South America. *Environmental Earth Sciences*. 77-321. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7496-1>.
- Fernandez E.M., Spetter C.V., Martinez A.M., Cuadrado D.G., Avena M.J., Marcovecchio J.E., 2016. Carbohydrate production by microbial mats communities in tidal flat from Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Environmental Earth Sciences* 75 (641): 1 - 14.
- Fernández Severini M.D., Botté S.E., Hoffmeyer M.S. y Marcovecchio J.E., 2009. Spatial and temporal distribution of cadmium and copper in water and zooplankton in the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. (85): 57-66.
- Fernández Severini M.D., Carbone M.E., Villagran D.M., Marcovecchio J.E., 2018. Toxic metals in a highly urbanized industry-impacted estuary (Bahía Blanca Estuary, Argentina): spatio-temporal analysis based on GIS. *Environmental Earth Sciences* (2018) 77:393 <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7565-5>.
- Langston W.J., Chesman B.S., Burt G.R., Hawkins S.J., Readman J., Worsfold P., 2003. Site Characterization of the South West European Marine Sites—Poole Harbour SPA. Plymouth marine science partnership on behalf of the environment agency and English nature.
- Marcovecchio J.E., Ferrer L.D., 2005. Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *J. Coast. Res.* 21:826–834.
- Marcovecchio J.E., Moreno V. y Pérez A., 1988. Determination of heavy metal concentrations in biota of Bahía Blanca, Argentina. *Science of the Total Environment*. 75: 181-190.
- Spetter C.V., Buzzi N.S., Fernández E.M., Cuadrado D.G., and Marcovecchio J.E., 2015. Assessment of the physicochemical conditions sediments of a polluted tidal flat colonized by microbial mats in Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Marine Pollution Bulletin*. 91:491-505.
- Viarengo A., Ponzano E., Dondero F. y Fabbri R., 1997. A simple spectrophotometric method for MT evaluation in marine organisms: an application to Mediterranean and Antarctic molluscs. *Marine Environmental Research*. 44:69-84.
- Wang H., Wang C.X., Wang Z.J., Cao Z.H., 2004. Fractionation of heavy metals in surface sediments of Taihu Lake, East China. *Environ. Geochem. Health*. 26:303–309.



ACUMULACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL DELTA DEL RÍO PARNAÍBA

ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN SEDIMENTS OF THE PARNAÍBA RIVER DELTA

De Paula Filho, Francisco José¹; Marins, Rozane Valente²; Santos, Deivid Vitor¹, Menezes, Jorge Marcell¹.

¹Federal University of Cariri, Science and Technology Center, ²Federal University of Ceará, Institute of Marine Sciences-LABOMAR.

francisco.filho@ufca.edu.br

Abstract

This study was carried out to assess the impacts of heavy metals coming into the Parnaíba River Delta in the Brazilian Northeastern region. The sediment concentrations of different heavy metals, such as Pb, Ni, Cr, Cd, Zn, Cu, Fe, Al and Mn, were measured by flame spectrometry. The sediments were collected from 19 sites distributed along 5 estuarine channels. The average concentrations found for Cu and Zn are compatible with the TEL (Threshold Effect Level). However, Cd concentrations were above the PEL (Probable Effect Level) values, while Ni and Cr showed intermediate mean concentrations. There are no established concentration limits for Mn, Al and Fe. These are the first metal biogeochemistry findings in the area and will contribute to the decision-making of environmental authorities, aiming to control the emissions of metallic pollutants in this important area of the Brazilian coast.

Key words: *Enrichment factor, Geoaccumulation index, Pollution, Biogeochemistry.*

Introduction

The inadequate disposal of waste containing heavy metals in the most varied natural environments has caused great ecological concern, especially in those environments with a greater interaction with man. Such disposal may increase the natural concentrations of these metals in the soil, reaching the threshold above which there is a greater probability of effects on the biota. Among the main mechanisms for the contamination of aquatic systems, we can mention, among others, the discharge of domestic or industrial effluents and the leaching of pesticides in agricultural areas. These activities, therefore, have a greater potential to affect the quality of the ecosystem. This is a very important environmental issue, since metals are transported by rivers and ultimately reach the marine environment, where they accumulate in sediments or bioaccumulate, thus damaging the local ecosystem. Studies in watersheds and coastal areas of the Brazilian NE region have shown that anthropogenic emissions of some trace metals exceed natural emissions by an order of magnitude, while these additional loads can alter the quality of estuarine waters (De Paula Filho et al., 2015). In this context, the Parnaíba River Delta has a unique ecological importance for the conservation of wild animals and fisheries in the semi-arid Atlantic coast of NE Brazil. In this region, the preservation and sound management of water resources are essential to adequately support the local human population and the maintenance of its economic activities. Thus, this study was aimed to determine the concentrations of heavy metals (Cu, Cd, Pb, Cr, Mn, Ni, Zn, Al and Fe) in surface sediments in the mangrove areas of the Parnaíba River delta.

Materials and methods

The Environmental Preservation Area of the Parnaíba River Delta is the only open ocean delta in the Americas. It is formed by more than 75 islands and is geolocated between the 2°37' and 3°05' southern latitude parallels and between the 41°08' and 42°30' western meridians (MMA, 2006). The deltaic system of the Parnaíba River is a complex and important ecosystem because of its marine-fluvial dynamics and for harboring important plant and animal communities. It is characterized by extensive fluvial-marine plains intersected by channel-forming islands formed by the accumulation of terrigenous materials. Extensive mangrove areas developed under the influence of these environments, representing an important area of deposition of materials of

continental origin. The sampling campaign was conducted in April 2017 on sites located in mangrove areas along the estuarine channels. All in all, surface sediments were sampled from 19 sampling points (Figure 1). The sediments were collected using a plastic shovel and were then stored in plastic bags.

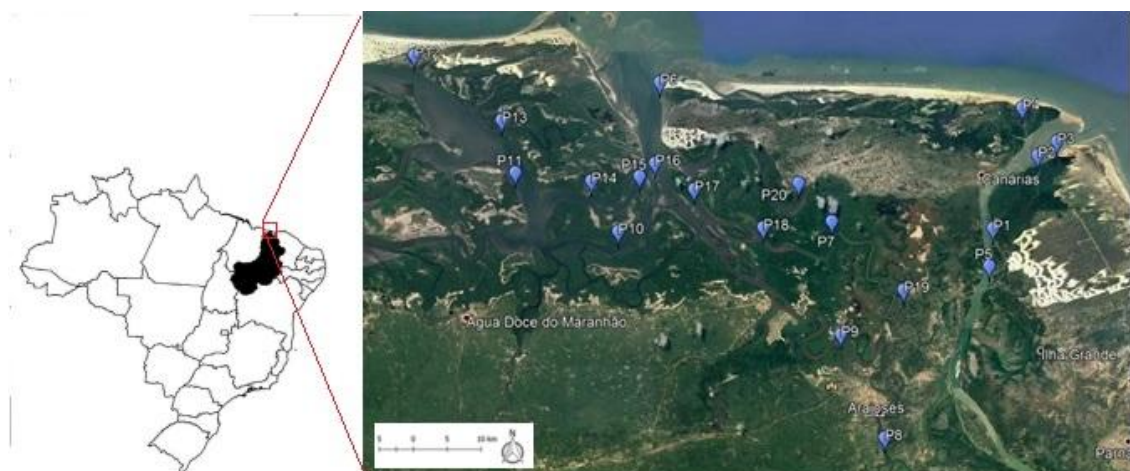


Figure 1. Location map highlighting the sampling points along the Parnaíba River Delta.

The samples were oven-dried at 80°C and the clods that formed in the drying stage were pulverized. Acid extracts were obtained from the leaching of about 1.0000 g of the 63 μm fraction in 30.0 ml of a 50% aqua regia solution ($3\text{HCl} \cdot \text{HNO}_3$). The procedure was performed in a closed system heated to 80°C for 2 hours (Aguiar et al., 2007). The obtained extracts were tested by flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) using a VARIAN SpectraA 50b spectrophotometer at the Analytical Lab of the Federal University of Cariri. The validation of this method was performed by testing a Standard Reference Material sample - NIST 1646a (US National Institute of Standards and Technology). Recovery rates for the metals were 96% for Zn, 94% for Cu, 91% for Cd, 89% for Pb, 92% for Ni, 89% for Cr, 92% for Mn, 85% for Al and 101% for Fe. Standard curves were constructed using standard solutions with known concentrations in order to calculate the concentrations of the samples. All samples were tested in duplicate. The results were compared to the sediment quality criteria for the presence of heavy metals as described in CONAMA Resolution No. 454 (CONAMA, 2012). Although this regulation refers to the bulk fraction (<2 mm), we used the fine fraction (<63 μm) as it has a higher capacity to concentrate contaminants and is the one usually used in environmental studies. Excess amounts of toxic metals in the environment can cause pollution problems in coastal areas. The metal enrichment factor (EF) and the geoaccumulation index (Igeo) have been widely used to assess metal pollution of environmental concern in the sediments. Iron was used as a normalizing element. Metal EF values are divided into five categories based on the degree of enrichment, i.e. $\text{EF} < 1$ No enrichment; 1-3: minimal enrichment; 3-5: moderate enrichment; 5-10: significant enrichment; 10-25: severe enrichment; 25-50: very severe enrichment; and > 50 : extreme enrichment (Taylor, 1964). The Igeo classes and scales are divided as follows: Class 0: < 0 , suggesting an unpolluted environment; Class 1: 0 - 1 (unpolluted to moderately polluted); Class 2: 1 - 2 (moderately polluted); Class 3: 2-3 (moderately to strongly polluted); Class 4: 3-4 (strongly polluted); Class 5: 4-5 (strongly to extremely polluted); and Class 6: > 5 (Extremely polluted) (Müller, 1969).

Results

Among the 19 monitored sites, P9 was the sampling point that presented the highest concentrations of Cu, Cr and Mn. P13 presented the highest concentration of Cd, while P10 presented the highest concentrations of Ni and Zn. The highest values for Al and Fe were obtained in P11 and P7, respectively (Figure 2).

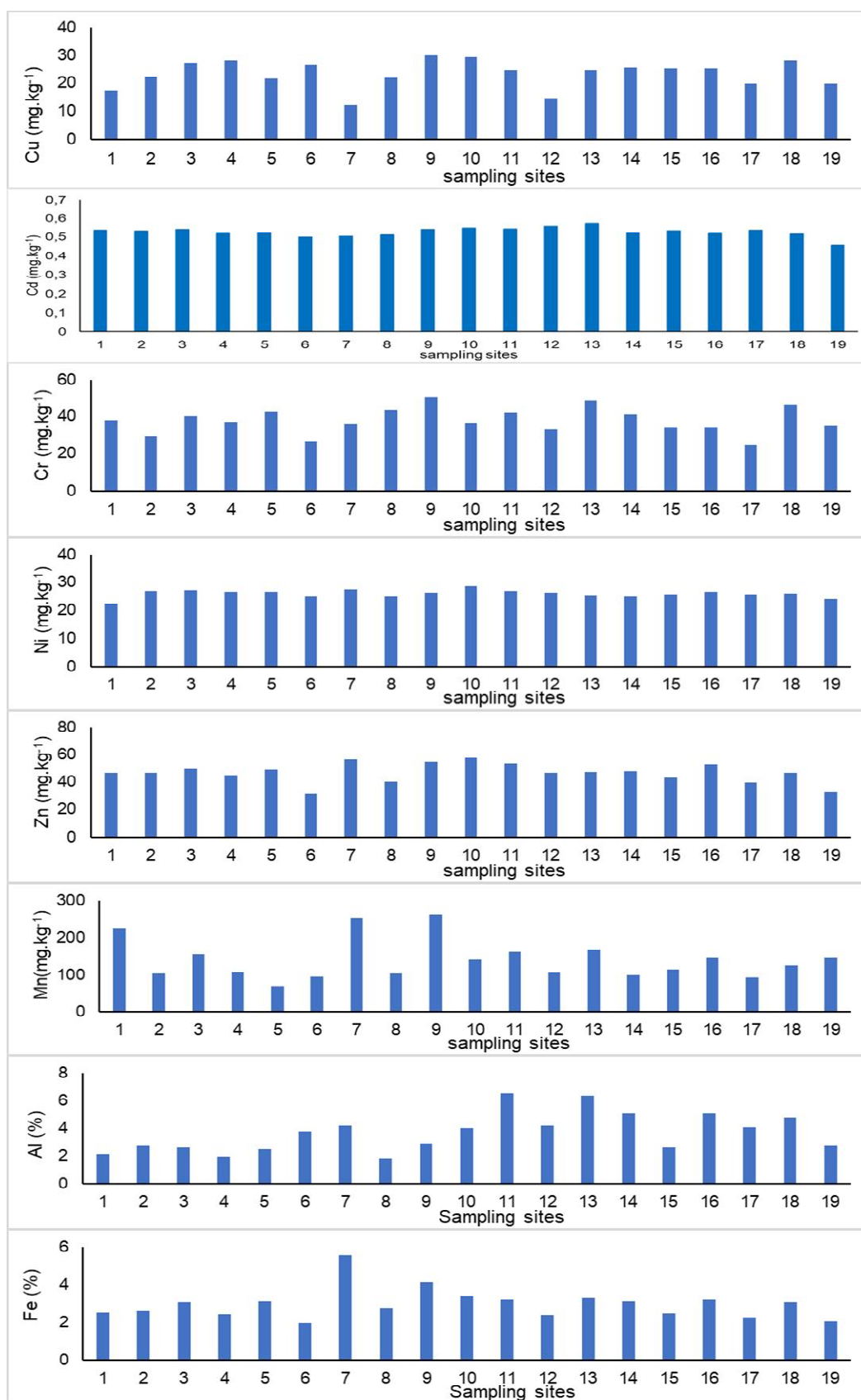


Figure 2. Spatial distribution of heavy metal concentrations in surface sediments of the Parnaíba Delta.

Table 1 shows the descriptive statistics of metal concentrations. The values were compared to the TEL and PEL limits provided under CONAMA Resolution No. 454 (CONAMA, 2012). The Cu, Cd, Cr, and Zn concentration ranges were lower than Level 1 (TEL). Below those values a low probability of adverse effects to the biota are expected to occur. On the other hand, the range of Pb and Ni concentrations were below Level 2 (PEL), which corresponds to a threshold above which a probable adverse effect on the biota is to be expected. However, the concentrations at all sampling sites exceeded the TEL values in the form of intermediate values. Mn, Al and Fe are not considered in the legislation, yet their concentrations are strongly related to the predominance of Oxisol soils, which are present in the watershed of the Parnaíba River. These soils are characterized by an advanced state of weathering, with an accumulation of insoluble iron and aluminum oxides, being the most frequent goethite (αFeOOH), hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) and gibbsite ($\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$).

Table 1. Descriptive statistics and limit values for trace metal concentrations in surface sediments

Metal	Range	Average	Q. 25%	Q. 75%	EF	Igeo	TEL	PEL
Cu	12.1 – 29.8	21.4	19.9	27.1	0.7 – 3.0	0.3 – 1.5	34	270
Cd	0.46 – 0.57	0.53	0.52	0.54	0.24 – 0.54	-1.0 – -0.7	1.2	9.6
Pb	57.8 – 99.5	80.9	68.5	99.9	4.1 – 10.8	2.7 -3.5	46.7	218
Cr	24.9 – 50.5	35.6	34.0	42.2	0.5 – 1.2	-0.1 - 0.8	81	370
Mn	67.1 – 262.1	138.3	103.6	161.9	0.04 – 0.2	-3.8 – -1.2	-	-
Ni	22.4 – 28.7	25.9	25.2	26.8	0.1 - 0.3	-2.2 – -1.8	20.9	51.6
Zn	31.7 – 57.6	45.7	43.0	49.6	1.1 – 1.9	0.7 – 1.5	150	410
Al	2.2 – 6.5	4.0	2.6	4.8	-	-	-	-
Fe	1.9 – 5.6	2.9	2.4	3.2	-	-	-	-

The Igeo values indicate that the sediments can be classified as non-polluted to moderately polluted for Cr, Cd, Mn and Ni. The moderately polluted soils owe such classification predominantly to Cu and Zn. Moderately to severely polluted soils were classified as such due to their Pb content.

Conclusions

In general, the results show that the sediments of the Parnaíba Delta present low concentrations of metals when compared with reference values. In general, most sampling sites showed concentrations below the threshold effect level (TEL), below which adverse biological effects are expected to occur. Still, the geochemical indices show that, at certain sampling sites, there is a moderate to severe degree of pollution.

References

- Aguiar, J.E., Marins, R.V., Almeida, M. D., 2007. Comparison of marine sediment digestion methodologies for the characterization of trace-metal geochemistry on the northeast Brazilian continental shelf. *Geochimica Brasiliensis*, v. (21), n. 3, p.304-323.
- Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 454. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional - Publicação DOU, de 08/11/2012, Seção 1, pág. 66.
- De Paula Filho, F. J., Marins, R. V., De Lacerda, L. D., Aguiar, J. E., & Peres, T. F., 2015. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 91(2), 424–428.
- Ministério do Meio Ambiente – MMA., 2006. Secretaria de Recursos Hídricos. Caderno da Região Hidrográfica do Parnaíba. Brasília: 2005.
- Müller, G., 1969. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2:108–118.
- Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 8(1):1273–1285.



REGISTRO GLOBAL DE METALES PARTICULADOS EN LA PLATAFORMA DEL ATLÁNTICO SUROCCIDENTAL (MAR ARGENTINO)

A GLOBAL RECORD OF PARTICULATED METALS IN THE SOUTHWESTERN ATLANTIC SHELF (ARGENTINE SEA)

Villagran, Diana M.¹; Fernandez Severini, Melisa D.¹; Truchet, Daniela¹, Fernández, Eleonora M.^{1,2}; Marcovecchio, Jorge E.^{1,3}

¹Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), ²Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química, ³Universidad Tecnológica Nacional (UTN- FRBB)

dvillagran@iado-conicet.gob.ar

Resumen

El Mar Argentino es uno de los ecosistemas más amplios y productivos del mundo. En este estudio se evaluaron por primera vez las concentraciones de Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn particulado, con el fin de proporcionar datos de referencia y comprender los ciclos biogeoquímicos de los metales en esta región. Debido a la extensión del área se detectaron grandes variaciones espaciales y se encontraron niveles relativamente altos de todos los metales en las estaciones cercanas a los grandes centros urbanos e industrial. Además, según la comparación con niveles de referencia, fue posible inferir que las fuentes de Cu, Zn, Pb y Ni son antropogénicas, mientras que las fuentes de Cr, Ni y Mn son naturales. Además, tanto los metales que actúan como micronutrientes esenciales como los metales que son tóxicos para la biota estuvieron presentes en todas las estaciones.

Palabras clave: Metales pesados, MPS, Contaminantes, Micronutrientes.

Introducción

Los metales están presentes en los océanos en pequeñas concentraciones, y algunos (ej. Fe, Zn, Mn, Ni y Cu) son considerados micronutrientes ya que cumplen un rol fundamental en el metabolismo del fitoplancton (Morel & Price, 2003). Sin embargo, las zonas costeras de todo el mundo están bajo constante riesgo de contaminación debido al creciente desarrollo urbano e industrial que hacen un uso excesivo de los recursos marinos y eliminan grandes cantidades de desechos. Entre éstos últimos se encuentran los metales pesados, que son considerados contaminantes tóxicos para los organismos, gracias a su capacidad de bioacumulación (Buzzi & Marcovecchio, 2017), y persistentes, ya que no son biodegradables a través de vías metabólicas bacterianas en un corto período de tiempo (Ley-Quinónez et al., 2011). Se originan a partir de fuentes naturales como la erosión del suelo y las rocas, los incendios forestales y las erupciones volcánicas, y de una gran variedad de actividades humanas (Yao et al., 2016). Son introducidos al medio marino a través de los ríos, los vertidos y la deposición atmosférica para luego depositarse en los sedimentos de fondo. En este sentido, el material particulado en suspensión (MPS) ha sido reconocido dentro de los sistemas acuáticos como posible fuente de contaminantes ya que afecta el transporte, la biogeoquímica, la biodisponibilidad y la toxicidad de los mismos y, además, es uno de los parámetros más importantes a la hora de evaluar la contaminación por metales pesados ya que existe una gran afinidad entre estos elementos y las partículas (Sanders & Riedle, 1998).

Dentro del Atlántico Suroccidental, el ecosistema del Mar Argentino es uno de los más extensos, complejos y productivos ya que sustenta una alta productividad primaria y, en consecuencia, el desarrollo de especies de interés comercial (ej. Anchoa, merluza, corvina, calamar, langostinos) (Matano & Palma, 2008; Carranza et al., 2017). Sin embargo, no se puede encontrar información sobre metales pesados en esta área tan extensa, por lo que el principal objetivo de este estudio fue proporcionar datos de referencia sobre las concentraciones de Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Fe particulado con el fin de comprender los ciclos biogeoquímicos y el papel del MPS en el transporte de metales en el Mar Argentino.

Materiales y métodos

Durante el verano de 2016 (enero 2016) se llevó a cabo a lo largo del Mar Argentino una campaña oceanográfica a bordo del “M.O. Dr. Bernardo Houssay” perteneciente a la Prefectura Naval Argentina donde se colectaron muestras superficiales (5m de profundidad) de agua para MPS con botellas Niskin unidas a una roseta en 20 estaciones de muestreo (Figura 1).

Las muestras de agua fueron inmediatamente filtradas a bordo a través de membranas Millipore® HAWP 04700 (0,45 μm poro) y luego fueron freezadas a -20°C hasta su análisis. En el Laboratorio de Química Marina del IADO-CONICET los filtros con MPS se secaron a 50°C a peso constante y se pesaron en balanza analítica para obtener, por diferencia con los pesos de los filtros sin material, los pesos secos de las muestras. Luego, fueron sometidos a digestión ácida (5 mL de HNO_3 65% y 1 mL de HClO_4 70%) en baño de glicerina a $110 \pm 10^{\circ}\text{C}$ hasta obtener extractos de aproximadamente 1 mL, que luego fueron trasvasados a tubos graduados y diluidos con HNO_3 0,7% hasta completar un volumen de 10 mL. Las concentraciones de metales se determinaron utilizando un ICP-OES Optima 2100 DV Perkin Elmer. Para el control de calidad, se utilizaron blancos de reactivos, material de referencia certificado (CRM: BCR No414, IRMM, Geel, Belgium), y reactivos de calidad analítica (Merck). Los porcentajes de recuperación de todos los metales en el CRM fueron mayores al 90%.

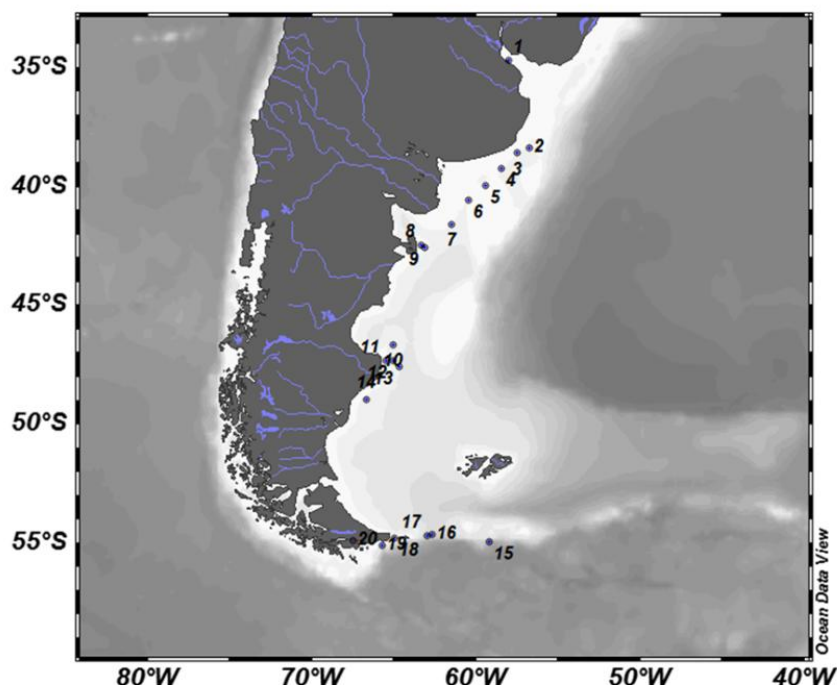


Figura 1. Área de estudios y locación de las estaciones de muestreo.

Resultados

La concentración de MPS no mostró una variación espacial marcada (Figura 2), excepto en la estación 1, situada próxima a la descarga del Río de la Plata, que presentó un pico de $63,8 \text{ mg L}^{-1}$. Otras estaciones con niveles de MPS relativamente altos fueron la 14 ($11,4 \text{ mg L}^{-1}$), la 20 ($10,5 \text{ mg L}^{-1}$) y 9 ($10,2 \text{ mg L}^{-1}$).

Por otro lado, todos los metales mostraron una amplia variación espacial (Figura 3), encontrándose en la estación 1 la concentración más alta de Mn, Ni, Cr y Fe, en la 2 la concentración más alta de Cu, Pb y Zn y en la estación 4 la mayor concentración de Cd. El Pb presentó valores por debajo del límite de detección del método (LDM) en el 55% de las estaciones (en 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 19 y 20); Ni presentó valores por debajo del LMD en el 70% de las estaciones (en 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19 y 20); el Cr presentó valores por debajo del LDM en las estaciones 3 y 9; y el Zn presentó niveles por debajo del LDM en la estación 6. El resto de los metales se detectaron en todas las estaciones de muestreo. Los rangos fueron los siguientes ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.): Cd: 0,9-13,9; Cu: 15,5-154,9; Pb: <MDL-58,6; Zn <MDL-509,5; Mn: 7,9-764,9; Ni: <MDL-49,2; Cr: <MDL-48,7; Fe: 263-54470.

SPM

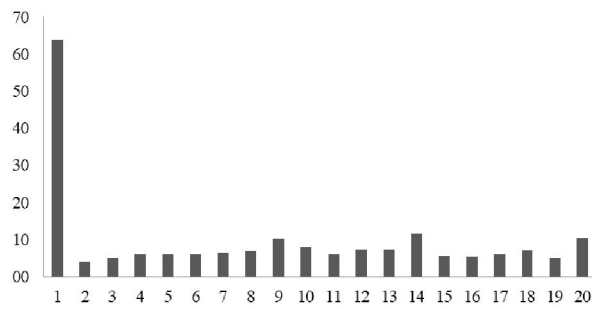
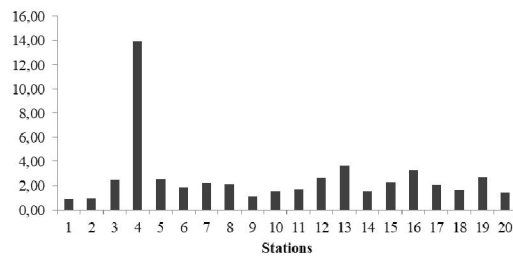
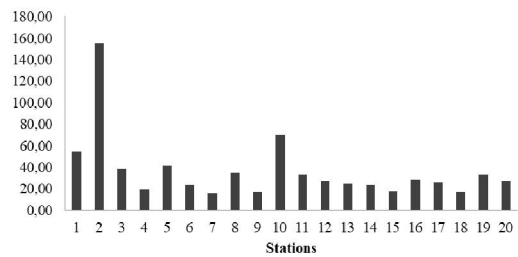


Figura 2. Distribución de la concentración de MPS (mg L⁻¹)

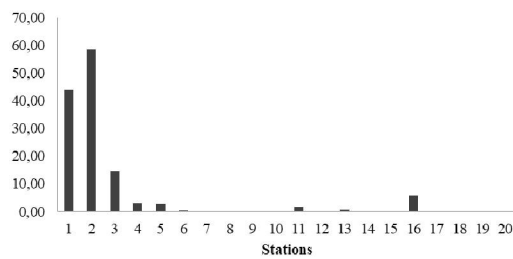
Cd



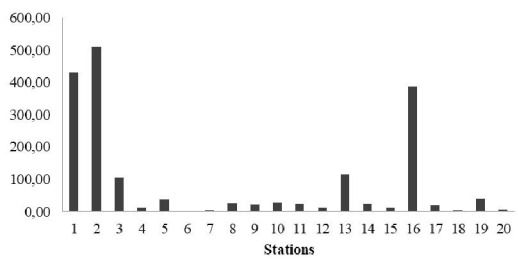
Cu



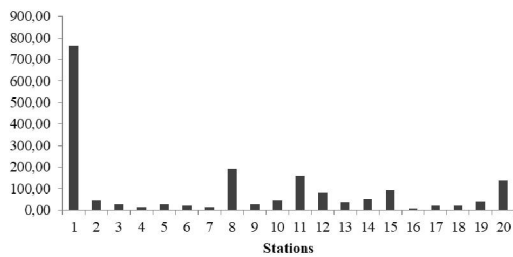
Pb



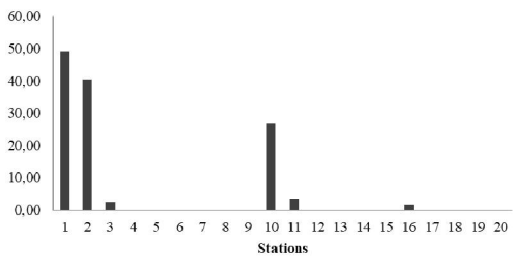
Zn



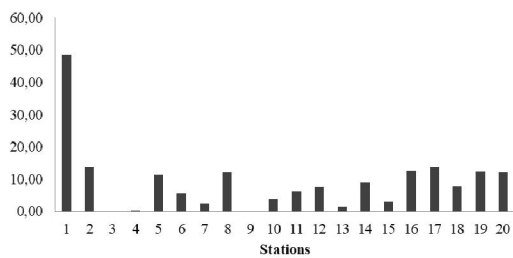
Mn



Ni



Cr



Fe

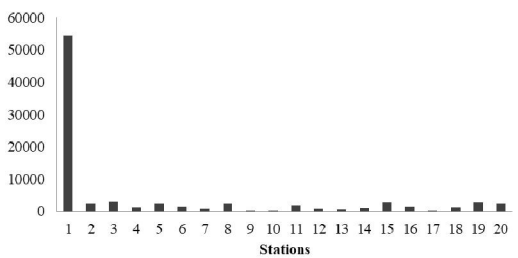


Figura 3. Distribución de la concentración de metales pesados en el MPS (μg g⁻¹ p.s.).



Conclusiones

Este trabajo representa el primer registro de metales en la fracción particulada del Mar Argentino. Se detectaron variaciones espaciales significativas debido a la gran extensión del área que está afectada por varios factores como diferentes climas, frentes marinos (Acha *et al.*, 2004) y diferentes niveles de influencia antrópica. Las mayores concentraciones de casi todos los metales se encontraron en las estaciones próximas a centros urbanos (principalmente próximos a las ciudades de Buenos Aires, La Plata y Mar del Plata) que soportan un gran desarrollo industrial y agrícola. Además, estas estaciones están ampliamente influenciadas por las descargas del Río de la Plata y de la laguna costera Mar Chiquita.

Por otro lado, según la comparación con los valores de referencia propuestos por Gaiero *et al.* (2002) fue posible inferir que las fuentes de Cu, Zn, Pb y Ni son antropogénicas, mientras que las fuentes de Cr, Ni y Mn son naturales. Además, se detectaron algunos metales esenciales (ej., Fe, Mn, Zn y Cu) en todos los sitios muestreados, lo que indicaría que estos micronutrientes están disponibles para los productores primarios (fitoplancton). Sin embargo, también se detectaron algunos metales tóxicos (ej. Cd y Cr) en toda el área estudiada.

Consideramos que para comprender los ciclos biogeoquímicos de todo el ecosistema del Mar Argentino es necesario profundizar las investigaciones sobre metales pesados en las diferentes matrices (disuelto, MPS y sedimentos) así como también en los organismos vivos. Además, los estudios sobre el rol que cumplen algunos metales como micronutrientes y sus transferencias a lo largo de las tramas tróficas son fundamentales para evaluar la productividad de las zonas costeras y de la plataforma media.

Bibliografía

- Acha E.M., Mianzan H.W., Guerrero R.A., Favero M., Bava J., 2004. Marine fronts at the continental shelves of austral South America: physical and ecological processes. *Journal of Marine Systems* 44: 83–105.
- Buzzi, N.S. & Marcovecchio, J.E., 2017. Heavy metal concentrations in sediments and in mussels from Argentinean coastal environments, South America. *Environmental Earth Sciences* 77:321.
- Carranza, M.M., Gille, S.T., Piola, A.R., Charo, M., and Romero, S.I., 2017. Wind modulation of upwelling at the shelf-break front off Patagonia: Observational evidence. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 122(3): 2401-2421.
- Gaiero D.M., Probst J.L., Depetris P.J., Lelyter L., Kempe S., 2002. Riverine transfer of heavy metals from Patagonia to the southwestern Atlantic Ocean. *Regional Environmental Change* 3: 51–64.
- Ley-Quinónez C., Zavala-Norzagaray A.A., Espinosa-Carreón T.L., Peckham H., Marquez-Herrera C, Campos-Villegas L., Aguirre A.A., 2011. Baseline heavy metals and metalloid values in blood of loggerhead turtles (*Caretta caretta*) from Baja California Sur, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 62: 1979–1983.
- Matano, R. P., and Palma, E. D., 2008. On the Upwelling of Downwelling Currents. *Journal of the Physical Oceanography* 38, 2482–2500. doi: 10.1175/2008JPO3783.1
- Morel, F.M.M., Price, N.M., 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science* 300: 944–947.
- Sanders J.G., Riedle G.F., 1998. Metal accumulation and impacts in plankton. En: Langston, W.L., Bebianno, M.J. (Eds.), *Metal Metabolism in Aquatic Environment*. Chapman and Hall, London, pp. 60–76.
- Yao, Q., Wang, X., Jian, H., Chen, H., & Yu, Z., 2016. Behavior of suspended particles in the Changjiang estuary: size distribution and trace metal contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 103(1): 159–167.



DISTRIBUCIÓN DE Li EN FACIES CLÁSTICAS Y QUÍMICAS DEL SALAR DE OLAROS, PUNA NORTE, JUJUY

LITHIUM IN EVAPORITES AND CLASTIC FRACTION OF THE SALAR DE OLAROS, NORTHERN PUNA, JUJUY

Borda, L.G.¹; Franco, M.G.²; Córdoba, F.E.²; García, M.G.¹

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET y Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, ²Instituto de Ecorregiones Andinas (INECOA, CONICET-UNJu), Instituto de Geología y Minería (IDGYM, UNJu), Universidad Nacional de Jujuy, S. S. de Jujuy, Argentina

lauragabrielaborda@gmail.com

Resumen

Los procesos que controlan la retención de Litio en los sedimentos más modernos del salar de Olaroz, son aún desconocidos. Se propone identificar las fases portadoras de Li y los procesos que controlan su distribución entre la fase sólida y las salmueras en los sedimentos superficiales (~0.7 m) del salar de Olaroz. La composición química tanto de sedimentos como de muestras de agua se analizó mediante ICP-MS. La mineralogía de los sedimentos se determinó por DRX y SEM/EDS. Los resultados indican que el Li es aportado por la meteorización de las rocas aflorantes en los márgenes del salar, transportado hasta el depocentro por los tributarios y concentrado en las salmueras por evaporación. Una proporción menor queda adsorbida en las arcillas (esmeclitas e illita) o asociada a las micas. La halita superficial también retiene concentraciones variables de Li en forma de inclusiones fluidas o como impurezas en su estructura cristalina.

Palabras clave: Adsorción, inclusiones fluidas, esmeclita, micas, ulexita.

Introducción

La creciente demanda mundial de Litio (Li) destinado a la fabricación de baterías para vehículos eléctricos híbridos y otros artículos electrónicos ha despertado un creciente interés sobre los principales reservorios de este elemento en nuestro país. Entre los grandes reservorios de Li existentes a escala global, se destacan los depósitos asociados a salmueras ubicados en el denominado "triángulo del Li", en la región de la Puna-Altiplano (Fig. 1 a), donde se concentra más del 60% de las reservas mundiales de este metal.

Este trabajo se centra en la subcuenca del salar de Olaroz (altitud 3950 m s.n.m, Fig. 1 a y b), el cual forma parte de la cuenca Olaroz-Cauchari (Jujuy). El Salar de Olaroz y Cauchari ocupan una cuenca endorreica, dividida en su parte media por el abanico aluvial del río Archibarca. La subcuenca del salar de Olaroz está conformada por cursos fluviales de régimen temporario, a excepción del Río Rosario que posee un régimen permanente (Fig. 1 b), en ningún caso estos cursos llegan hasta el salar. En particular, el Río Rosario genera en el sector norte un extenso abanico aluvial (Fig. 1 b), donde se desarrollan una serie de lagunas temporales. En dicho abanico también se encuentran manantiales de agua termal, con temperaturas medias de 22°C y que afloran en superficie formando cubetas someras sobre sedimentos finos. El depocentro evaporítico del salar de Olaroz, se caracteriza por la alternancia de facies clásticas y químicas.

Considerando el movimiento del agua y de los sedimentos, se dividió el área de estudio en tres sectores: 1) zona de aporte, que abarca las subcuencas de los cursos de agua que desembocan en el salar; 2) zona de transición, que corresponde al área ocupada por el abanico aluvial del río Rosario y 3) zona de acumulación, que corresponde al núcleo salino (Fig. 1 b).

Los salares de Olaroz y Cauchari se encuentran actualmente en explotación, las reservas estimadas de Li en estos sistemas salinos han sido calculadas en base a la concentración de este elemento en las salmueras. Sin embargo, una parte importante del Li puede quedar retenida en los sedimentos, asociada a facies clásticas o evaporíticas. En consecuencia, el objetivo de este trabajo es identificar las principales fases portadoras de Li en los sedimentos modernos del salar (~70 cm

de profundidad) así como los procesos que controlan su distribución entre las salmueras y los sedimentos.

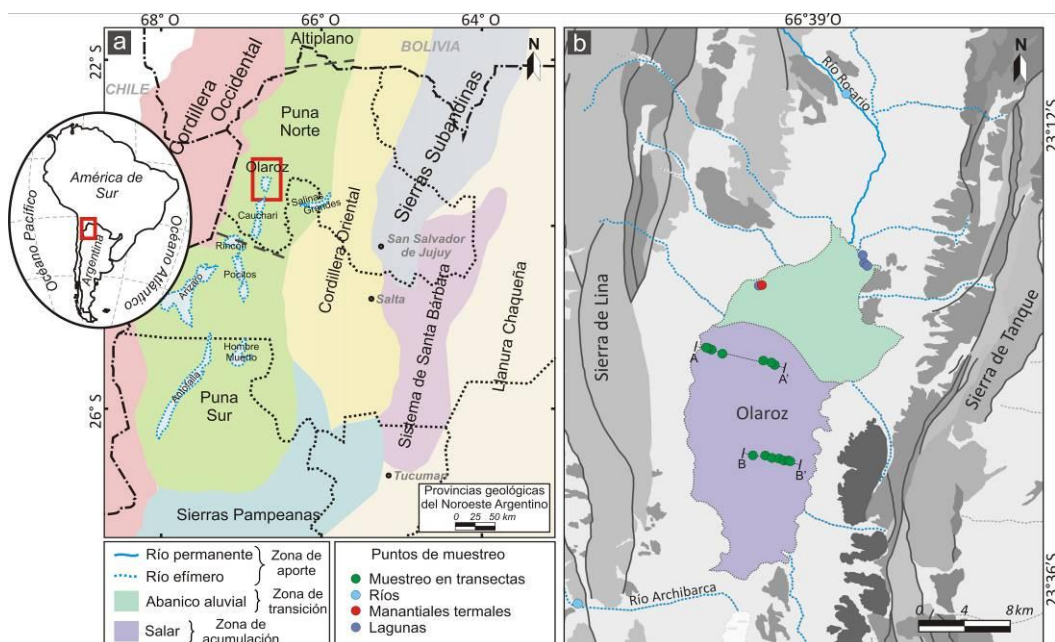


Figura 1. Ubicación del área de estudio **a)** Provincias geológicas del Noroeste Argentino **b)** Ubicación de los puntos de muestreo de aguas, rocas y sedimentos distribuidos en las zonas de aporte, transición y acumulación. A-A': transecta norte y B-B': transecta centro.

Materiales y métodos

Se tomaron muestras de lecho de los principales tributarios del salar, así como de las rocas y sedimentos aflorantes en las cabeceras de estos ríos. En la zona de transición se tomaron muestras de sedimentos de fondo de lagunas y manantiales termales ubicados en el norte del núcleo salino. En la zona de acumulación se muestrearon facies clásticas y evaporíticas en calicatas de aproximadamente 60-70 cm de profundidad distribuidas a lo largo de dos transectas ubicadas en el centro (B-B') y norte del salar (A-A', Fig.1 b). Además de sedimentos, se tomaron muestras de salmueras someras desde las mencionadas calicatas, de aguas salobres a salinas desde los dos principales arroyos que drenan hacia el salar (Rosario y Archibarca), así como de las lagunas y del sistema termal que se encuentran al norte del complejo salino.

La composición química de los sedimentos, rocas y sales se determinó mediante ICP-MS previa digestión ácida de las muestras clásticas, mientras que las sales se disolvieron en agua MilliQ en una proporción 1:50. La concentración de cationes mayoritarios y trazas en muestras de aguas y salmueras se determinó mediante ICP-MS, mientras que los aniones se determinaron por cromatografía iónica. El contenido de materia orgánica (expresada como carbono orgánico total, COT) se determinó por gravimetría. Brevemente, ~0,5 g de sedimento molido y seco se calcinaron en mufla a 550°C durante cuatro horas. El valor de COT corresponde a la diferencia entre los pesos de las muestras antes y después del calentamiento.

La composición mineralógica de los niveles evaporíticos y clásticos se determinó mediante DRX y SEM/EDS en muestras previamente liofilizadas y molidas. Las determinaciones por DRX se realizaron en muestras no orientadas en el rango de 5 a 65° 2 θ , mientras que la identificación de arcillas se realizó en muestras orientadas, secadas al aire, glicoladas y calcinadas en el rango de 4 a 30° 2 θ . La identificación de fases minerales menos cristalinas o presentes en concentraciones inferiores al 1% se realizó mediante SEM/EDS.

Resultados

La concentración de Li en los sedimentos de lecho de los principales tributarios (zona de aporte), varía entre 44 y 67 mg kg⁻¹, encontrándose las máximas concentraciones en los sedimentos del Río

Rosario. En las cabeceras de este río, se encuentran extensos afloramientos de ignimbritas (ignimbrita Toro) con contenidos de Li variables entre 60 y 140 mg kg⁻¹. En las rocas y sedimentos que afloran en el margen occidental del núcleo salino se determinaron concentraciones de Li de ~40 mg kg⁻¹ en metasedimentitas ordovícicas, ~25 mg kg⁻¹ en la Fm Trincheras y entre ~30 a 80 mg kg⁻¹ en los niveles de la Fm Sijes. En los niveles de cenizas volcánicas de las Formaciones Sijes y Pastos Chicos, la concentración de Li varía entre 30 y 75 mg kg⁻¹. En la zona de transición, se determinaron concentraciones de Li entre 130 y 680 mg kg⁻¹ en los sedimentos arcillosos de las lagunas someras, mientras que en los sedimentos asociados con los manantiales termales las concentraciones varían entre 180 y 400 mg kg⁻¹.

Los sedimentos acumulados en el primer metro del núcleo salino consisten en una sucesión de capas limo-arenosas con cantidades variables de arcilla y halita. Además, se encuentran lentes irregulares de boratos, principalmente ulexíticos, los cuales ocurren en estructuras tipo "papas" y "barras". En las matrices clásticas se encuentran cristales de yeso asociados con cuarzo, plagioclasas, feldespatos alcalinos, micas, calcita y dolomita, así como también con arcillas del tipo illita, caolinita/clorita y esmectita. Estas arcillas se encuentran presentes en todos los niveles clásticos analizados, aunque la presencia de esmectita es más evidente en los sedimentos del norte del salar.

En la zona de acumulación, las concentraciones de Li son aproximadamente de un orden de magnitud mayores a las medidas en los sedimentos y rocas de la zona de aporte. En las facies clásticas acumuladas debajo de la costra salina, las concentraciones de Li fluctúan entre 250 y 748 mg kg⁻¹, con un promedio de 498 mg kg⁻¹. En estos niveles se observa una correlación positiva entre las concentraciones de Li y los contenidos de K y Mg (Fig. 2 a), y elementos traza como Rb y Cs (Fig. 2 b). Asimismo, se ha encontrado una fuerte correlación positiva entre la concentración de Li y la de Carbono Orgánico Total (COT) en los niveles ricos en MO (niveles oscuros) de la zona de acumulación ($r^2=0,985$). La correlación positiva entre el Li, K (Rb, Cs) y Mg sugiere un origen común para estos elementos, probablemente biotita o arcillas del tipo illita o esmectita, identificadas en los niveles clásticos mediante DRX y SEM/EDS. Esta correlación se explicaría por la capacidad que tiene el Li⁺ de sustituir al Mg²⁺ (ambos iones con radios muy similares) en sitios octaédricos de las biotitas (e.g., Trompeter et al., 1999). Además, el ion Li suele incluirse como una impureza en los sitios octaédricos de la illita (Calvet y Prost, 1971) y tiene alta afinidad por los sitios de adsorción en las arcillas (Williams y Herving, 2002). Todos estos procesos explicarían la acumulación de este elemento en las facies clásticas del núcleo salino.

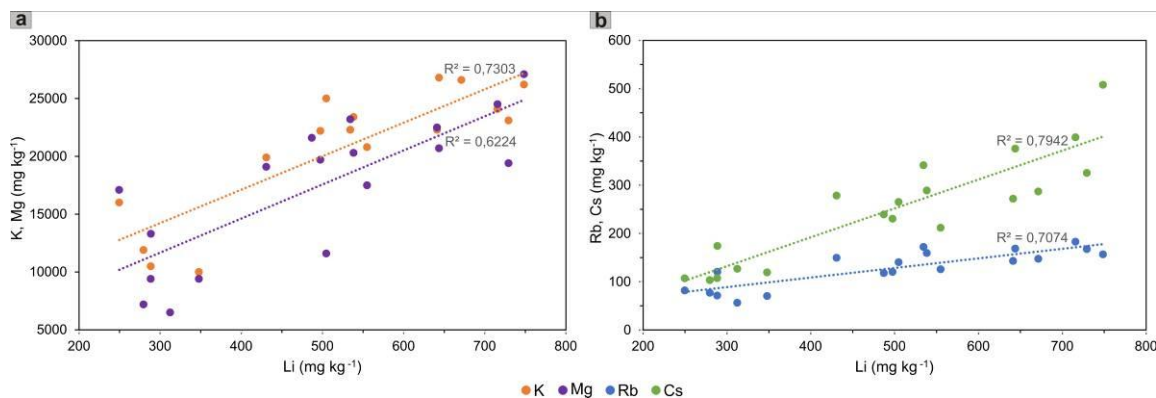


Figura 2. Diagramas de dispersión de la fracción clástica de los sedimentos de la zona de acumulación a) Li vs K y Li vs Mg b) Li vs Rb y Li vs Cs.

En cuanto a las facies evaporíticas, las costras superficiales se caracterizan por ser altamente porosas, formadas por capas de sales separadas por delgados niveles clásticos de coloración rojiza. Las costras formadas en el centro del salar están compuestas principalmente por halita, en menor proporción silvita y yeso. Hacia los bordes del salar, donde se observan las eflorescencias salinas, dominan las facies de sulfatos y carbonatos. Las concentraciones de Li en las costras salinas varían entre 55 y 577 mg kg⁻¹, con un valor promedio de 240 mg kg⁻¹. En general, las mayores concentraciones corresponden a eflorescencias muestreadas en los bordes del núcleo salino. Las fases portadoras de Li en estas sales son aún desconocidas. Dado que la incorporación de Li en la estructura cristalina de la halita está limitada por razones de radio iónico (Shannon, 1976), es de suponer que el Li medido en las costras salinas de Olaroz no estaría presente como una impureza en este mineral. Algunos trabajos previos sugieren que el Li se encontraría en forma de inclusiones fluidas en la halita (Hofstra et al., 2013), aunque otros autores han demostrado una ligera capacidad

de algunos haluros de incorporar Li como constituyente estructural (Godfrey et al., 2013). Además de halita, se han encontrado altas concentraciones de Li (entre 253 y 531 mg kg⁻¹) en ulexitas diseminadas en los sedimentos de la zona de acumulación, con estructuras de “papas” asociadas a matas microbianas en la zona de surgencia de aguas termales. En estos boratos se observa además una fuerte correlación negativa entre Li y B (Fig. 3 a) asociada con una correlación positiva entre el Li y el Fe (Fig. 3 b), lo cual estaría sugiriendo que las altas concentraciones de Li encontradas en las ulexitas se debería a la adsorción de este elemento en pátinas de óxidos de Fe formadas sobre los boratos, más que a su incorporación en la estructura cristalina de estos minerales.

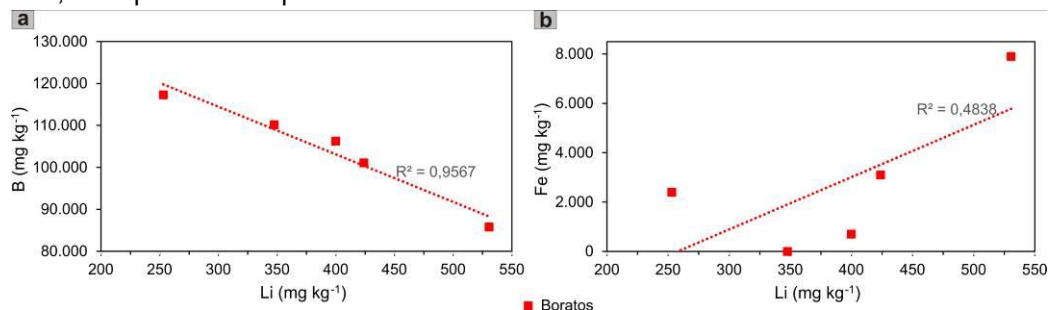


Figura 3. Diagramas de dispersión en boratos **a)** Li vs B; **b)** Li vs Fe.

El radio iónico pequeño del Li dificulta su incorporación en las estructuras cristalinas de muchos minerales (sobre todo evaporíticos) y por lo tanto tiende a permanecer asociado con la fase acuosa. Esto explica las elevadas concentraciones de este elemento determinadas en las salmueras someras del salar de Olaroz, que varían entre 260 y 900 mg L⁻¹, encontrándose las máximas concentraciones en el sector norte del núcleo salino. Estas elevadas concentraciones serían el resultado de la fuerte evaporación de las aguas aportadas por los principales tributarios (con concentraciones de Li entre 1 y 12 mg L⁻¹), y en menor proporción por aguas termales (con concentraciones de Li de hasta 40 mg L⁻¹).

Conclusiones

La explotación de Li en el salar de Olaroz se realiza a partir del bombeo de salmueras con concentraciones superiores a los 600 mg L⁻¹. Sin embargo, una proporción importante de este elemento queda retenida tanto en las facies clásicas como evaporíticas de los sedimentos más modernos acumulados en el núcleo salino. En esos sedimentos, el Li aportado por la meteorización de las rocas aflorantes en las cabeceras de los principales tributarios queda parcialmente retenido por adsorción en la superficie de arcillas de tipo esmectita e illita, y en menor proporción en las facies químicas, principalmente ulexita dispersa en los sedimentos del núcleo salino. Las costras salinas más superficiales, constituidas principalmente por halita, también retienen concentraciones variables de Li, posiblemente en forma de inclusiones fluidas o en menor medida como impurezas en su estructura cristalina.

Bibliografía

- Calvet R. y Prost R.** 1971. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays Clay Minerals* 19, 175–186.
- Godfrey LV, Chan L-H, Alonso RN, Lowenstein TK, McDonough WF, Houston J, Li J, Bobst A, Jordan TE,** 2013. The role of climate in the accumulation of lithium-rich brine in the Central Andes. *Appl Geochem*, 38, 92-102.
- Hofstra AH, Todorov TI, Mercer CN, Adams DT, Marsh EE,** 2013. Silicate melt inclusion evidence for extreme pre-eruptive enrichment and post-eruptive depletion of lithium in silicic volcanic rocks of the Western United States: Implications for the origin of lithium-rich brines. *Economic Geology*, 108, 1691-1701.
- Shannon, D.** 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta crystallographica. Section A*, 32: 751-767.
- Trompeter, W.J., Reyes, A.G., Vickridge, I.C., Markwitz, A.,** 1999. Lithium and boron distributions in geological samples. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms* 158 (1–4), 568–574
- Williams, L. B. and Hervig, R. L.** 2002. Exploring intracrystalline boron isotope variations in mixed-layer illite/smectite. *American Mineralogist*, 87, 1564-1570.



SECUESTRO DE METALES EN MATAS MICROBIANAS POR EFECTO DE LA MAREA (ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA)

METAL SEQUESTERING IN MICROBIAL MATS DUE TO TIDAL EFFECTS (BAHÍA BLANCA ESTUARY)

Serra, A.V.^{1,2}; Perillo, V.L.^{1,2,3}; La Colla, N.S.^{1,3}; Botté, S.E.^{1,2,3}; Pan, J.^{3,4,5}; Negrin, V.^{1,2,3}; Cuadrado, D.G.^{1,3,6}

¹Instituto Argentino de Oceanografía (CONICET/UNS), Bahía Blanca, Argentina.

²Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina. ³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, Buenos Aires (C1033AAJ), Argentina. ⁴Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario (IGCyC, UNMdP/CIC), Funes 3350, Nivel 1, Mar del Plata (7600), Buenos Aires, Argentina. ⁵Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), Rodríguez Peña 4046, Mar del Plata (7600), Buenos Aires, Argentina. ⁶Departamento de Geología, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

avserra@iado-conicet.gob.ar

Resumen

Se estudió la respuesta de matas microbianas frente a variaciones de inundación por marea, con el fin de considerar su potencial como biorremediador ambiental. Matas microbianas del estuario de Bahía Blanca (EBB) fueron incubadas en microcosmos, simulando condiciones de exposición/inundación (planicie supramareal) e inundación (planicie submareal superior). Se evaluaron variaciones en: (i) composición cuali/cuantitativa del microfitobentos; (ii) concentración de clorofila a (Cl a) y (iii) concentración de metales Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Mn y Fe. Los grupos taxonómicos representativos fueron las cianobacterias filamentosas y las diatomeas, encontrándose diferencias significativas post inundación en el biovolumen de la cianobacteria dominante *Microcoleus chthonoplastes*. Este cambio fue concordante con un aumento significativo en la concentración de Cl a, Ni y Zn. Los resultados indicarían la importancia de relevar las condiciones que favorecen un mejor desempeño de las matas microbianas para posteriores estudios de su potencial de bioacumulación en el ambiente natural.

Palabras clave: Biorremediación, matas microbianas, metales, sedimento, clorofila.

Introducción

Las comunidades microfitobentónicas son indicadores sensibles del cambio ambiental. Los consorcios microbianos integrados por cianobacterias filamentosas y diatomeas son capaces de excretar grandes cantidades de sustancias poliméricas extracelulares (denominadas EPS) como parte de su actividad metabólica natural, que entre otros beneficios, le otorgan a los microorganismos una protección contra la desecación. El EPS está primariamente compuesto por carbohidratos (Hoagland et al., 1993) y tiene la capacidad de secuestrar compuestos tóxicos, de capturar nutrientes y estabilizar la superficie del sedimento disminuyendo sus intersticios (Fleming, 2016).

La contaminación por metales es un serio problema tanto en el ambiente terrestre como el marino. Los metales pueden quedar inmovilizados en diferentes matrices de las zonas costeras como en las matas microbianas que se forman sobre la planicie sedimentaria (Douglas, 2005). Las matas microbianas constituyen un ecosistema bentónico estratificado que al estar expuesto a este tipo de contaminación generan cambios generalmente detectables, por lo que se las utiliza en programas de monitoreo ambiental a nivel mundial (Licursi y Gómez, 2013). La acumulación de metales en estas estructuras biológicas ha recibido mucha atención en los últimos años debido al potencial uso de los microorganismos para la "limpieza" de metales en aguas contaminadas.

El objetivo de este trabajo fue estudiar en un modelo experimental la respuesta de matas microbianas ante dos condiciones: (1) exposición aérea con posterior inundación (característico

de una planicie sedimentaria supramareal); y (2) la inundación permanente (característica de la planicie sedimentaria submareal). Debido a que evaluar las comunidades en su entorno natural dificulta identificar las relaciones causa-efecto, en este estudio se utilizaron microcosmos, por considerarlos la mejor forma de realizar este tipo de estudios en condiciones controladas (Falasco et al., 2009). Se efectuaron ensayos en cámara de cultivo con matas microbianas colectadas en el EBB, las cuales fueron (1) expuestas al aire y posterior inundación (i.e. ensayo supramareal) y (2) se encontraron bajo continua inundación (i.e. ensayo submareal). Se evaluaron las variaciones que se producen en: (i) la composición cuali/cuantitativa de la comunidad microfítobentónica dominante; (ii) la concentración de clorofila *a* (Cl *a*); y (iii) la concentración de metales Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Mn y Fe. La información obtenida forma parte de estudios preliminares en biorremediación natural de metales de origen antrópico.

Materiales y Métodos

Las matas microbianas fueron extraídas durante la bajamar de una zona supramareal interna del EBB (Almirante Brown; 38° 44'S; 62° 19'E) en el invierno de 2017. En este sector, las matas se inundan con agua de mar sólo durante las mareas de sicigia o en tormentas (Cuadrado et al., 2013). Las muestras fueron trasladadas inmediatamente al laboratorio para ser colocadas en cápsulas de Petri plásticas. Se procedió a incubar matas microbianas de ~1 cm de espesor en cámara de cultivo bajo condiciones controladas, simulando las condiciones bajo las cuales se encuentran habitualmente en la planicie de marea en invierno en cuanto a la temperatura (18°C), y el ciclo de fotoperíodo de luz:oscuridad (16:8 h; intensidad de la luz de 300 mol s⁻¹m⁻²). Se simularon dos situaciones: exposición al aire y posterior ingreso de la marea (ensayo SUPRAMAREAL) e inundación permanente (ensayo SUBMAREAL). Durante el experimento se realizaron mediciones en el día 1 (luego de la aclimatación) y día 3 (luego de la condición de marea). Las muestras de agua usadas durante el ensayo y pertenecientes al sitio de estudio (EBB) se filtraron con filtros de acetato de celulosa de 0,45 µm de poro; luego, se incubaron con carbón activado (remoción de metales y materia orgánica mediante mecanismo de adsorción) durante 24 hs y se filtraron nuevamente con filtros de membrana de 0,2 µm de poro.

Se determinaron metales traza (Cd, Cu, Zn, Ni, Cr y Pb) y mayoritarios (Fe y Mn) en la mata microbiana, siguiendo la metodología de Botté et al. (2010). Todo el material utilizado para la toma de muestra y determinaciones de metales fue acondicionado previamente según protocolos internacionales (APHA, 1998). Los metales se determinaron utilizando un espectrómetro de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo ICP-OES. Se cuantificó el microfítobentos (cuali y cuantitativamente) y la clorofila *a* (Cl *a*) a partir de las muestras de mata microbiana tomadas con un corer cilíndrico (polipropileno, diámetro interno= 6 mm). La comunidad microbiana se analizó con un microscopio Nikon Eclipse a 200 × y se realizaron estimaciones del biovolumen correspondiente a los distintos grupos dominantes (Pan et al., 2017). Los taxos fueron clasificados en los siguientes grupos taxonómicos: cianobacterias filamentosas y diatomeas (céntricas y pennadas). La Cl *a* se midió siguiendo el método de Stal et al. (1984).

Resultados

La comunidad microfítobentónica de las matas microbianas analizadas consistió en dos grupos taxonómicos representativos: cianobacterias filamentosas (Oscillatoriales) y diatomeas epipélicas. Las diatomeas pennadas incluyeron los géneros *Nitzschia*, *Navicula*, *Diploneis*, *Surirella* y *Achnanthes*, y también especies representantes de mayor tamaño como *Gyrosigma spencerii* y *Cylindrotheca closterium*. Las diatomeas céntricas estuvieron representadas por los géneros *Paralia*, *Podosira*, *Melosira*, *Thalassiosira* y *Coscinodiscus*. Todas las cianobacterias observadas fueron no heterocísticas, con *Microcoleus chthonoplastes* como especie dominante, y presencia de los géneros *Oscillatoria* y *Arthrospira*.

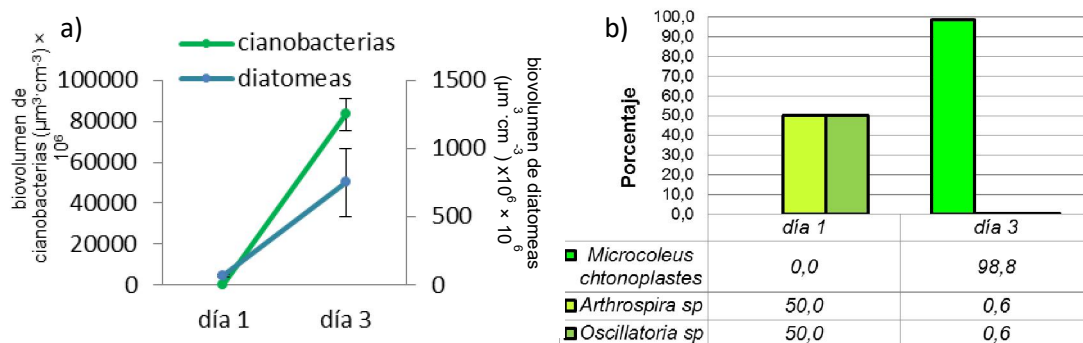


Fig 2 (a). Ensayo supramareal. Variación en el biovolumen de microfitobentos. Los valores informados son las medias \pm ES ($n = 2$) para cada taxón. (b) Porcentaje de representación de especies de cianofíceas en los dos momentos (día 1 y día 3) evaluados ($n=2$).

En el análisis cuantitativo de la comunidad microfitobentónica, se encontraron diferencias significativas en la biomasa (expresada como biovolumen) de cianobacterias en el ensayo supramareal ($p < 0,05$). (Fig. 2a). Las diferencias cuali/cuantitativa entre ambos días estuvo representada por *Microcoleus chthonoplastes*, con presencia nula en el día 1 (exposición aérea) y un 97% de presencia en el día 3 (posterior a la inundación por marea; Fig. 2b). Esto estuvo acompañado con un aumento en la concentración de Cl a (día 1: $2,48 \pm 0,61$; día 3: $9,41 \pm 2,87$). Las diatomeas no evidenciaron cambios significativos. Asimismo, no se observaron diferencias significativas en la concentración de Cl a entre ambos días para el ensayo submareal. Por otro lado, la concentración de metales evidenció diferencias estadísticamente significativas entre ambos momentos (días 1 y 3) para el ensayo supramareal, tanto para el Ni ($p < 0,006$) como para el Zn ($p < 0,06$), observándose en ambos casos una mayor concentración en el día 3 (Fig. 3). No se encontraron diferencias en la concentración de metales para ambos tiempos en el ensayo submareal.

Conclusiones

Estos resultados indican que la inundación por mareas luego de una exposición aérea es relevante ya que simulando el ingreso del agua, se constata la presencia de *Microcoleus chthonoplastes* en elevada densidad (biomasa), y simultáneamente un incremento de Ni y Zn en el sedimento.

La especie *M. chthonoplastes* se caracteriza por poseer una vaina mucilaginosa que envuelve a varios filamentos densamente empaquetados. Fleming (2016) reportó que el EPS que forma este mucílago podría acumular Zn con el fin de proteger las células de la toxicidad que este metal produce. Esto podría ocurrir con el Ni, además que ambos metales son cofactores de importantes vías metabólicas

Estos resultados preliminares indican un secuestro de metales de Ni y Zn por parte de las matas microbianas luego de una exposición aérea, mientras que las que se encontraron en permanente inundación carecen de esa propiedad. Estas condiciones se deberían tener en cuenta en el momento de diseñar un prototipo de remediación de aguas que contienen Ni y Zn.

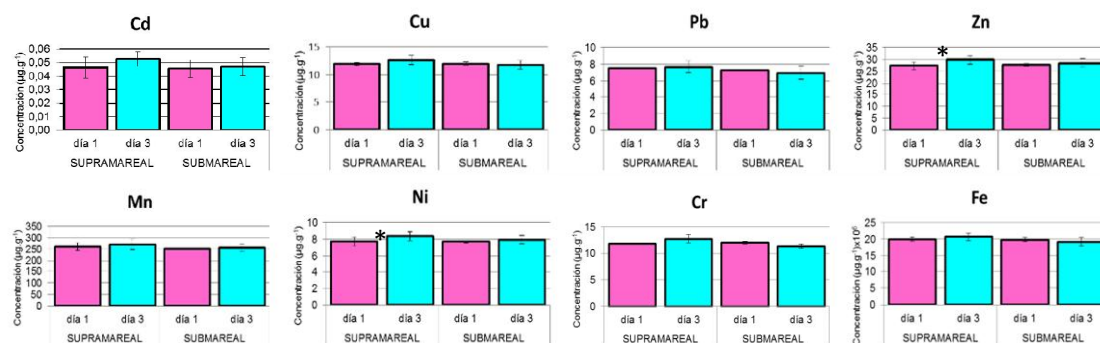


Fig. 3. Concentración de metales ($\mu\text{g g}^{-1}$) en los días 1 y 3 de los ensayos supra y submareal ($n=2$). Los valores informados son las medias \pm ES ($n = 2$).

Referencias

- APHA.** 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D. (Eds.), 20th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington.
- Botté, S.E, Freije, R.H, Marcovecchio, J.E.** 2010. Distribution of several heavy metals in tidal flats sediments within Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Water Air Soil Pollut.* (210):371–388.
- Cuadrado, D.G., Bournod, C.N., Pan J, Carmona, N.B.** 2013. Microbially induced sedimentary structures (MISS) as record of storm action in supratidal modern estuarine setting. *Sediment Geol* (296):1–8.
- Douglas, S.** 2005. Mineralogical footprints of microbial life. *American Journal of Science*, 305: 503–525.
- Falasco, E., Bona, F., Badino, G., Hoffmann, L. y Ector, L.** 2009. Diatom teratological forms and environmental alterations: a review. *Hydrobiologia* 623 (1): 1–35.
- Flemming, H.C., Wingender, J., Szewzyk, U., Steinberg, P., Rice, S.A., Kjelleberg, S.** 2016. Biofilms: an emergent form of bacterial life. *Nat. Rev. Microbiol.* (14): 563–575.
- Hoagland, K.D., Rosowski, J.R., Gretz, M.R. y Roemer, S.C.** 1993. Diatom extracellular polymeric substances: function, fine structure, chemistry and physiology. *Journal of Phycology*. (29): 537–566.
- Licursi, M. y Gomez, N.** 2013. Short-term toxicity of hexavalent-chromium to epipsammic diatoms of a microtidal estuary (Río de la Plata): Responses from the individual cell to the community structure. *Aquatic Toxicology*. (134– 135): 82– 91.
- Pan, J., Bournod, C.N., Cuadrado, D.G.** 2017. Diatom-driven recolonization of microbial mat-dominated siliciclastic tidal flat sediments. *FEMS Microbiology Ecology*, 93, fix111.
- Stal, L.J., Van Gernerden, H y Krumbein, W.E.** 1984. The simultaneous assay of chlorophyll and bacteriochlorophyll in natural microbial communities. *J. Microbiol. Methods* 2(6): 295–306.



ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE SEDIMENTOS DE ESTUARIO TROPICAL EN EL NORDESTE DE BRASIL

SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF SEDIMENTS FROM A TROPICAL ESTUARY IN THE BRAZILIAN NORTHEAST

De Paula Filho, Francisco José¹; Marins, Rozane Valente²; Nunes, João Victor Serra³, Moura, João Victor Barbosa¹, Santos, Deivid Vitor¹, Menezes, Jorge Marcell¹.

¹Federal University of Cariri, Science and Technology Center, ²Federal University of Ceará, Institute of Marine Sciences-LABOMAR, ³Federal University of Ceará, Analytical Center.

francisco.filho@ufca.edu.br

Abstract

The purpose of this work is to characterize the geochemical composition of sediments of the Parnaíba River delta, in terms of trace metal concentrations, using spectroscopic techniques. A profile sampling campaign was carried out in April 2017. The granulometric analysis of the surface sediments showed that the silt + clay fraction added up to 14.31% of the total. The mean concentrations of heavy metals in the profiles were 1.78 mg.kg⁻¹ for Cd; 10.57 mg.kg⁻¹ for Cr; 11.85 mg.kg⁻¹ for Cu; 24.42 mg.kg⁻¹ for Ni; 47.90 mg.kg⁻¹ for Zn; 152.45 mg.kg⁻¹ for Pb; 1887.28 mg.kg⁻¹ for Mn; 1.12% for Al and 3.49% for Fe. Scanning electron microscopy/energy dispersive spectrometry (SEM/EDS) applied to the sediments from the coast of Ceará showed the morphological diversity of sediment grains. The infrared spectra presented similar functional groups at all tested points, demonstrating that the clay minerals in the different samples probably have the same origin.

Key words: Geochemistry, Heavy Metals, Estuarine sediments, Scanning electron microscopy.

Introduction

Studies related to the measurement of metals in soil and sediments are important to environmental authorities and are used as a way to monitor potentially polluted areas. As a result, determining the concentrations of heavy metals makes it possible to identify point sources of contaminants, having in mind that the anthropogenic concentrations of trace metals may be higher than accepted quality levels. Several studies have shown a significant increase in the concentration of trace elements in ecosystems in different parts of the world after the industrial revolution (De Paula Filho et al., 2015). When testing the increase of the pollution of a given area, it is common to use sediment profiles as a way of comparing the total quantities of trace elements measured in these areas with values found under natural or pre-industrial conditions. Sediments have been considered to be a compartment of accumulation of pollutants from the water column. An important factor is their high sorption and associated accumulation capacity, where the concentrations become several orders of magnitude higher than the one found in the waters. This allows the use of sediment profiles as an indicator of environmental pollution, both current and distant in time, allowing us to discover the main sources of pollution to a given aquatic system (De Paula Filho et al., 2015).

Materials and methods

The deltaic system of the Parnaíba river is a complex and important ecosystem due to its marine-fluvial dynamics and because it harbors important plant and animal communities. It is characterized by extensive fluvial-marine plains, intersected by channel-forming islands formed by the accumulation of terrigenous materials. Extensive mangrove areas developed under the influence of these environments, representing an important area for the deposition of materials of continental origin. The sampling campaign was conducted in April 2017, and the sampling sites were located in mangrove areas in the estuarine channels. 03 sediment profiles (yellow circles) and 19 surface sediment samples (blue balloons) were collected (Figure 1).

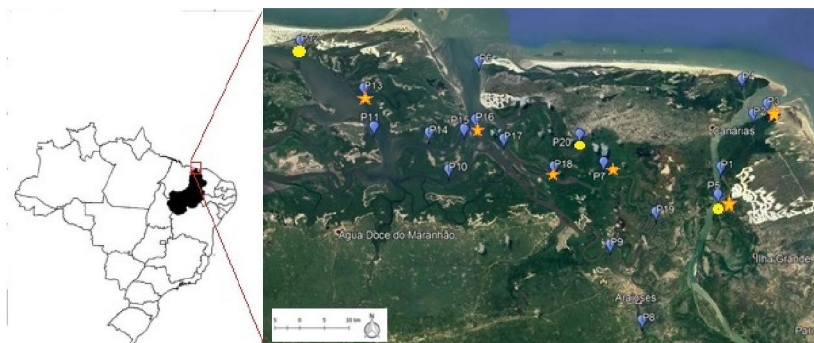


Figure 1. Location map highlighting the sampling points in the Parnaíba River Delta. Profiles (yellow circles) and surface sediments (blue balloons), of these some were analyzed by MEV / EDS (orange stars).

The granulometry of the surface sediments was determined by dry sieving. The samples were then oven-dried at 80°C and the clods that formed at the drying stage were then pulverized. Acid extracts were obtained from the leaching of about 1.0000 g of the 63 μm fraction in 30.0 ml of a 50% aqua regia solution (3HCl.HNO₃). For the profiles we used the bulk fraction (<2 mm). The procedure was performed in a closed system heated to 80°C for 2 hours (Aguar et al., 2014). The obtained extracts were tested by flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) using the VARIAN SpectraA 50b spectrophotometer at the Analytical Lab of the Federal University of Cariri. The validation of this method was performed by testing a NIST 1646a Standard Reference Material (National Institute of Standards and Technology). Recovery rates for the metals were 85% for Al, 89% for Cr and Pb, 91% for Cd, 92% for Ni and Mn, 94% for Cu, 96% for Zn and 101% for Fe. The results were compared to the sediment quality criteria for heavy metals as described in CONAMA Resolution No. 454 (CONAMA, 2012). Sediments from six sampling stations (orange stars in Figure 1) were adhered to two-sided carbon adhesive tape over an Al support; the sediments were then covered with a ca. 5-nm layer of platinum. The morphological data and x-ray microanalysis results were obtained using a scanning electron microscope (FEG Quanta 450 Environmental Scanning Microscope with EDS /EBSD). To perform the Infrared Spectroscopy with Fourier Transform, a Perkin Elmer spectrophotometer with a resolution of 3 cm^{-1} was used, with a mode of transmittance by KBr inserts.

Results

The granulometric analysis showed that the surface sediments have fractions with grain sizes that vary from coarse sand to silt + clay, with great discrepancy between their quantities. The mean values were equivalent to 1.53% of coarse sand (600 μm < x < 2000 μm), 7.05% of medium sand (200 μm < x < 600 μm), 77.11% of fine sand (60 μm < x < 200 μm) while the silt + clay fraction was 14.31% of the total (Figure 2).

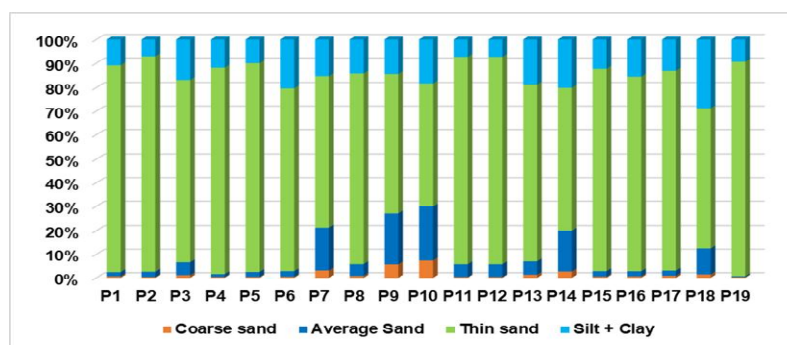


Figure 2. Percentage of grain size represented for each sediment sampling point.

Based on the maximum and minimum values detected for each metal, the concentration data found for Cu, Cr, Mn and Zn are compatible with the quality reference values suggested by CONAMA Resolution No. 454. The P5 profile showed a downtrend for all metal concentrations from the base to the top. In contrast, the P20 profile showed an uptrend in its concentrations, mainly for Cr and Cd. Notably, the P12 profile presented an uptrend of Cu concentrations (Figure 3).

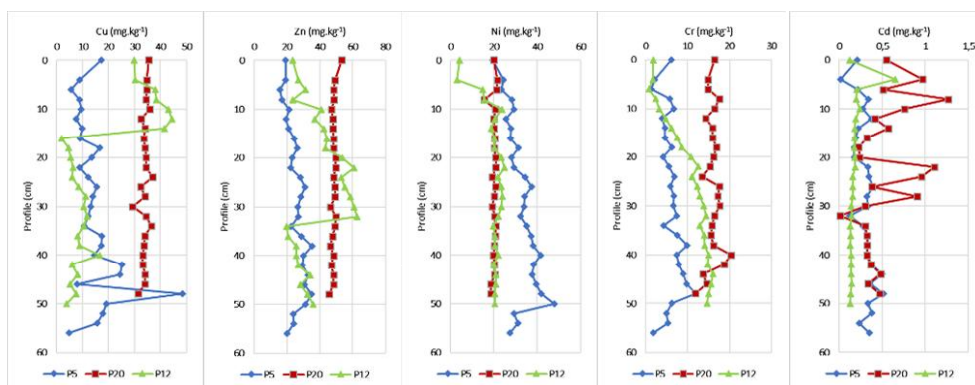


Figure 3. Temporal evolution of metal concentrations in sediment profiles of the Parnaíba River Delta.

The concentrations of Cr ranged from 0.86 to 20.38 mg.kg^{-1} . These values are lower than the threshold effect level (20.38 mg.kg^{-1}) according to the quality reference values suggested by CONAMA Resolution No. 454/12. The evidence collected in point 5 presented values higher than level 1 for Cu only at a depth between 46 and 48 cm, being in its great majority among the values considered without risks to the biota. The three samples showed values higher than level 1 (point 12 presented these values starting at a depth of 4 cm) and higher than level 2 at point 5 (starting at a depth of 24 cm) for Ni, showing an intermediate contamination at the three points, and a higher contamination in point 5. The morphologies of the sediments (Figure 4) were similar, consisting of fragments of biological material, amorphous agglomerates, multifaceted particles, and crystals. The dimensions of these structures varied from nm to mm in length, but micrometric structures predominated.

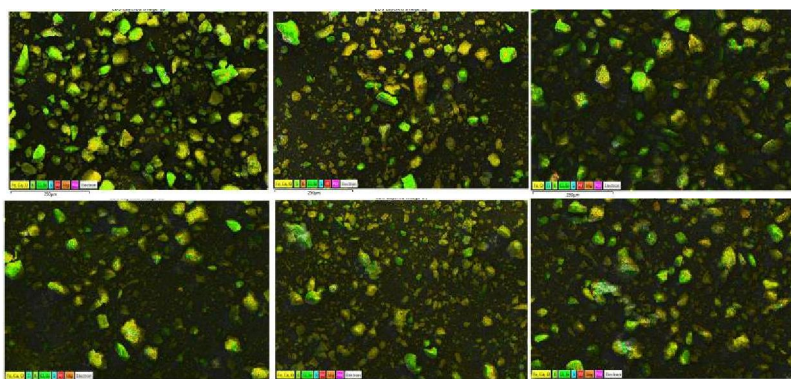


Figure 4. Scanning Electronic Microscopy images from the sampling stations.

SEM generates images of individual sediment grains and information about the formation, habit, porosity, and growth of minerals. The morphology showed by the SEM/EDS allowed us to identify various minerals on the Parnaíba Delta (Figure 5).

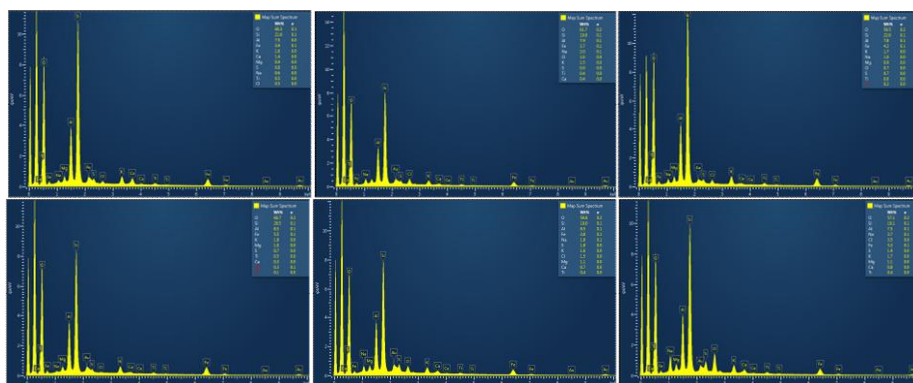


Figure 5. Disperse energy spectra from sampling stations in the Parnaíba River Delta.

The SEM/EDS x-ray microanalysis of the sediments from the Parnaíba River Delta showed silicates, oxides, carbonates, and sulfates. At the same time, this method increased the quantification of metals in the sediments from the northeast coast of Brazil. The similarity between the spectra demonstrates that the clay minerals present in the different samples probably have the same origin. That is, the sediments deposited in the different channels of the estuary of the Paraíba Delta present a common mineralogical composition (Figure 6).

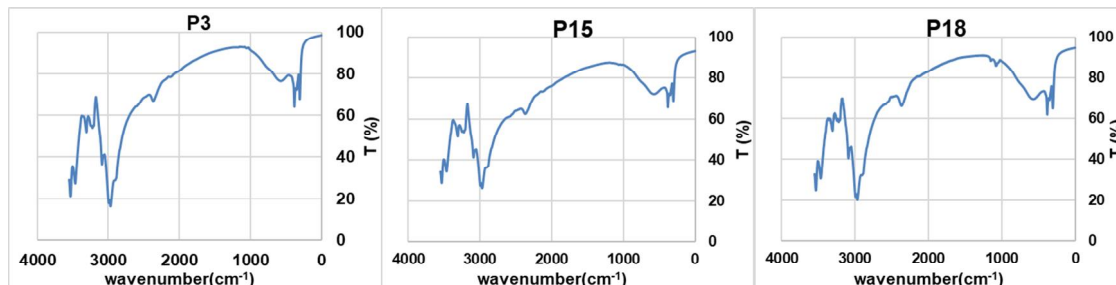


Figure 6. Infrared spectra of surface sediments of the Parnaíba River Delta.

According to Almeida (2010), small streaks between 400 and 800 cm^{-1} can be observed in the spectra, which may correspond to the stretching vibrations of the Mn-O bond (they are poorly diagnostic and suffer intense interference from the silicate bands). Large streaks between 2900 and 3550 cm^{-1} are also observed, which according to Almeida (2010) refer to stretching and angular vibrations of the OH group and are related to the adsorbed water and hydration water present in the clay.

Conclusions

In general, the granulometric testing indicated that the surface sediments had 14.31% of silt + clay and 77.11% of fine sand, with a larger sandy fraction in the granulometric constitution. The sediment profiles showed variability in the enrichment trend of metals from top to bottom. Cr showed a marked downtrend. The SEM/EDS x-ray microanalysis of the sediments identified silicates, oxides, carbonates, and sulfates. At the same time, this method increased the quantification of metals in the sediments from the Parnaíba River Delta in the Northeast coast of Brazil.

References

- Aguilar, J.E., Lacerda, L.D., Miguens, F.C., Marins, R.V.** 2014. The geostatistics of the metal concentrations in sediments from the eastern Brazilian continental shelf in areas of gas and oil production. *Journal of South American Earth Sciences*. 51, pp 91-104.
- Aguilar, J.E., Marins, R.V., Almeida, M.D.** Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. *Geochimica Brasiliensis*, v. 21, n. 3, p.304-323.
- Almeida, A.B.**, 2010. Caracterização química-mineralógica de minérios de manganês. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, UFMG, Belo Horizonte.
- Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA.** Resolução nº 454. Diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional - DOU, de 08/11/2012, Seção 1, pág. 66.
- De Paula Filho, F. J., Marins, R. V., De Lacerda, L. D., Aguiar, J. E., & Peres, T. F.** 2015. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 91(2), 424–428.



GEOCHEMISTRY OF A LATE QUATERNARY LOESS-PALEOSOL SEQUENCE IN CENTRAL ARGENTINA

GEOQUÍMICA DE UNA SECUENCIA DE LOESS-PALEOSUELOS DEL CUATERNARIO TARDÍO EN EL CENTRO DE ARGENTINA

Rouzaut, Sabrina¹; Campodonico, Verena²; Pasquini, Andrea Inés^{1,2}

¹Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba. Vélez Sarsfield 1611, X5016CGA, Córdoba, Argentina, ²Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET y Universidad Nacional de Córdoba.

srouzaut@unc.edu.ar

Abstract

A loess-paleosol sequence in central Argentina was geochemically analyzed. Corralito I sequence (32°00'7" S, 64°11'08" W, 469 m a.s.l.) is composed by three paleosols and a buried soil separated by loess layers. Weathering indices (CIA, CIW, LWI), elemental ratios ($\Sigma\text{Bases}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Rb/Sr, CaO/TiO₂, Na₂O/TiO₂), and mean annual paleo-precipitation indices (MAPPs) were calculated in order to obtain a weathering insight and to probe geochemical paleoclimatic proxies. The results indicate an incipient weathering degree throughout the sequence, without significant geochemical differences between paleosols and the loess mantles. Moreover, geochemical paleoclimatic proxies (MAPPs) do not detect a significant paleoprecipitation variability for the time period recorded in the studied loess-paleosol sequence.

Keywords: *Weathering, Paleoclimatic indices, Corralito I sequence, Córdoba.*

Introduction

Loess-paleosol sequences are important continental archives of climate change during the Quaternary (e.g., Kühn et al., 2013). Thus, several tools can be used as variables or proxies to reconstruct paleoclimatic conditions. In this sense, the inorganic geochemical composition of loess and paleosols are particularly valuable as a record of paleoclimatic cycles as it reflects paleo-weathering conditions. A loess-paleosol sequence, named Corralito I, located in Córdoba Province, central Argentina (32°00'7"S, 64°11'08"W, 469 m a.s.l., Fig.1), was studied here with the aims of determining its geochemical composition, analyzing the weathering signature, and probing the use of different geochemical tools as proxies of paleoclimatic conditions. The studied sequence is about 11 m thick and is constituted by a sequence of three paleosols (identified as paleosol III, paleosol II, and paleosol I) and a buried soil, interlayered with loess mantles (loess III, loess II, loess I, and B loess, Fig. 1). The buried soil is covered by layered sediments about 1 m thick where human refuse was recognized. Corralito I sequence was previously described, sampled, and morphologically analyzed by Rouzaut and Orgeira (2017 and references therein). The pedological processes recognized in the whole sequence are melanization, decarbonation-carbonation, and clay illuviation (Rouzaut et al., 2015). Frechen et al. (2009) established, by means of luminescence methods, a Late Pleistocene - Holocene age for Corralito I sequence. An age of 115 ± 21 ka was attributed to the base of paleosol III (i.e., loess III), whereas an age of 13.8 ± 2.1 ka was determined for the base of the buried soil (i.e., B loess). The current climate in the region is mesothermal, typically continental; mean annual precipitation for the record period 1960-2015 is 815 mm.

Materials and methods

From the base to the top of Corralito I sequence, 10 samples were selected to determine elemental concentrations (Table 1). Clay illuviation processes have been inferred in the paleosols and in the buried soil by the presence of clay coatings on ped faces, which allowed classifying them as Bt horizons (Rouzaut et al., 2015). All samples were air-dried, crushed and passed through a 2 mm sieve. Organic matter and carbonates were removed by conventional methods. Major oxides and some trace elements (Sc, V, Ba, Sr, Y and Zr) were measured by ICP-OES; other trace elements were determined by ICP-MS. Several chemical alteration

indices were calculated to assess weathering: the CIA (Chemical Index of Alteration, Nesbitt and Young, 1982); the CIW (Chemical Index of Weathering, Harnois, 1988) and the LWI (Loess Weathering Index), defined by Yang et al. (2006) as a proxy for chemical weathering intensity of loess deposits. Likewise, some elemental ratios, such as $\Sigma\text{Bases}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Retallack, 2001), Rb/Sr, CaO/TiO_2 , $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, were also used with the same purpose.

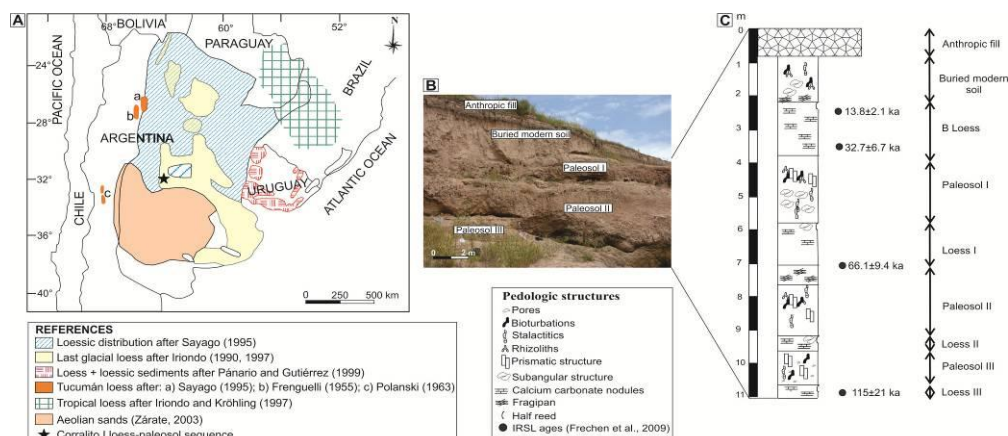


Figure 1. A) Loess and loessic sediments distribution in Argentina according to several authors (modified from Zárate, 2003) and location of Corralito I loess-paleosol sequence. B) Field photograph of the sequence

As a proxy of paleoclimatic conditions we calculated different climo-function proposed by Sheldon et al. (2002) and Sheldon and Tabor (2009), all based on major geochemistry to quantify mean annual paleo-precipitation (MAPP). According to these authors, the most robust function is that defined as: $P \text{ (mm yr}^{-1}\text{)} = 221e^{0.0197(\text{CIA}-K)}$. In this case we used the CIW since, by definition, it is equivalent to the CIA-K. The other proxies for paleo-precipitation defined by Sheldon et al. (2002) are based on the Retallack (2001) ratio: $P \text{ (mm yr}^{-1}\text{)} = -259.3 \text{ Ln} (\Sigma\text{Bases}/\text{Al}_2\text{O}_3) + 759$, and on the molar ratio $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C): $P \text{ (mm yr}^{-1}\text{)} = -130.9 \text{ Ln} (C) + 467$. The last function is specific for Mollisols.

Results and discussion

Weathering indices and elemental ratios calculated for Corralito I sequence (Table 1) denote incipient chemical alteration throughout the analyzed loess-paleosol sequence. Although CIA values of the paleosols (~60) are slightly higher than those of the loess mantles (~58), the difference is not significant. The buried soil exhibits the highest value (CIA = 68). The other calculated indices, i.e., the CIW and LWI show similar results (Table 1). Interestingly, the Rb/Sr ratios, which represent leaching behavior during weathering, with Rb being less mobile than Sr, are in concordance with CIAs, denoting the incipient alteration of feldspars (Table 1). On the other hand, the $\Sigma\text{Bases}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio has also been used to identify base-rich soils (ratio >0.5, e.g., Alfisols) from base-poor soils (<0.5, e.g., Ultisols) (Sheldon and Tabor, 2009). The $\Sigma\text{Bases}/\text{Al}_2\text{O}_3$ values in the studied loess-paleosol sequence range between 0.71 and 1.06 (Table 1), implying base-rich paleosols, also suggesting incipient chemical alteration. Fig. 2 shows the classical ternary plot Al_2O_3 -CaO+Na₂O-K₂O (A-CN-K) for the studied loess-paleosol sequence. Accordingly with the calculated weathering indices, Fig. 2 shows that the loess and paleosols of Corralito I exhibit an early Ca and Na removal stage, as the weathering trend is parallel to the A-CN line in the plot and close to the feldspar line. Furthermore, paleosols cluster around loess samples, showing that the incipient weathering signature of the paleosols resembles that of the loess mantles. Table 1 also shows the mean annual paleo-precipitation indices (MAPPs) calculated for the Corralito I sequence. Besides, these climo-functions were also applied to B-horizons of present soils of a catena developed from loess deposits in the piedmont of Sierra Chica de Córdoba (Table 1; from Pasquini et al., 2017). The MAPP for the paleosols, calculated using the equation based on CIA-K (Sheldon and Tabor, 2009), ranges between 814 and 897 mm yr⁻¹, whereas a MAPP variable between 761 and 811 mm yr⁻¹ was estimated for the loess, suggesting slightly wetter conditions during paleosols formation (Table 1). The same MAPP index calculated for the Bt-horizons of present soils shows values of 812 mm yr⁻¹; (Table 1), which are similar to those calculated for the loess-paleosol sequence.

Table 1. Weathering indices, elemental ratios and paleo-precipitation indices calculated for Corralito I

Sample	CIA	CIW	LWI	Σ Bases/	CaO/	Na ₂ O/	Rb/Sr	MAPP ^a	MAPP ^b	MAPP ^c
Buried modern soil										
CORI BS	68	75	9.30	0.71	2.61	2.84	0.53	--	--	--
B Loess										
CORI B-Loess	61	68	11.57	0.89	3.74	3.93	0.36	845	787	662
Paleosol I										
CORI PI-1	59	66	12.95	1.01	4.28	4.17	0.34	814	755	645
CORI PI-2	59	67	12.74	0.99	4.17	4.23	0.39	822	761	651
Loess I										
CORI PI Loess I	56	63	14.99	1.05	5.36	5.41	0.32	761	745	628
Paleosol II										
CORI PII-1	60	67	13.08	0.99	4.39	3.90	0.43	836	762	647
CORI PII-2	59	67	12.63	0.93	3.95	4.90	0.48	834	777	669
Loess II										
CORI PII Loess II	57	65	13.41	0.97	4.28	5.75	0.42	795	767	661
Paleosol III										
CORI PIII	62	71	11.66	0.87	3.25	3.97	0.48	897	793	691
Loess III										
CORI PIII Loess III	59	65	12.88	0.99	4.50	4.12	0.37	811	761	640
Bt-horizons of										
								812	760	625

MAPP^a (mm yr⁻¹) = 221.1e^{0.0197(CIA-K)}, from Sheldon and Tabor (2009)

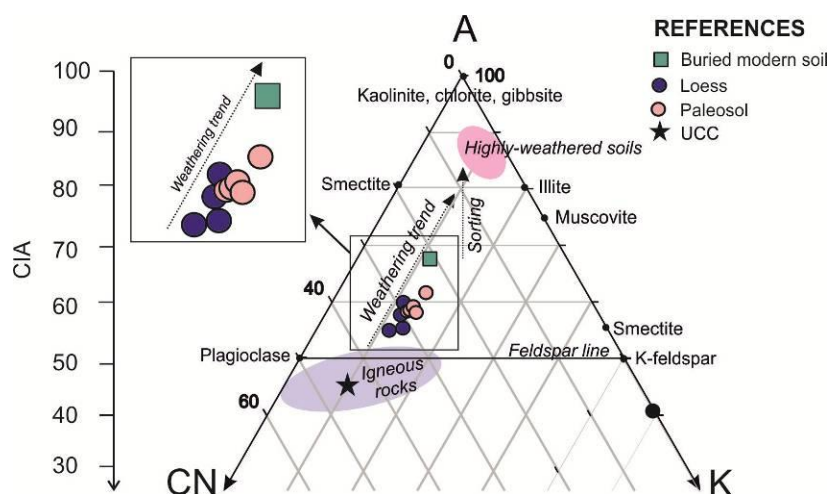


Figure 2. Al₂O₃-CaO+Na₂O-K₂O ternary diagram showing the paths of weathering. The field of igneous rocks, the upper continental crust (UCC, Mc Lennan, 2001) and highly weathered soils (Caspari et al., 2006) are plotted as a reference. The supplementary vertical axis of CIA is also included.

Furthermore, the mean annual precipitation calculated for the paleosols as well as for the Bt-horizons of present soils by means of this function, is in concordance with the present-day mean annual precipitation in the region (i.e., mean of 815 mm for the last 60 years), indicating that this climo-function is accurate for the region. So, the geochemical tools probed here do not allow identifying significant paleoclimatic changes throughout the studied sequence, since the calculated MAPPs do not show substantial differences between the three analyzed paleosols.

Conclusions

The analysis of the loess-paleosol sequence Corralito I, based on geochemical proxies, evidences an incipient degree of weathering thorough the sequence. The weathering indices (CIA; CIW; LWI), elemental ratios (Σ Bases/Al₂O₃, CaO/TiO₂, Na₂O/TiO₂, Rb/Sr), and the A-CN-K diagram indicate that the weathering signature in the paleosols resembles that of the loessic mantles, and it is coherent with a weathering-limited regime that would have prevailed in the region. Geochemical proxies do not detect a significant paleoprecipitation variability for the time period recorded in the studied loess-paleosol sequence, evidencing that the climatic conditions



for the region during the Late Pleistocene - Holocene could have been similar than the present ones, with contrasting seasons inferred by the pedogenetic processes observed in the profile.

References

- Caspari, T., Bäuml, R., Norbu, C., et al.**, 2006. Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Bhutan, Eastern Himalayas. *Geoderma* 136: 436–458.
- Frechen, M., Seifert, B., Sanabria, J.A.** 2009. Chronology of Late Pleistocene Pampa loess from the Córdoba area in Argentina. *Journal of Quaternary Science* 24(7): 761-772.
- Frenguelli, J.**, 1955. Loess y Limos pampeanos. Ministerio de Educación de la Nación. Serie técnica y Didáctica no. 7, 88pp: La Plata,
- Harnois, L.**, 1988. The CIW index: a new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology* 55(3-4): 319-322.
- Iriondo, M.**, 1990. The upper Holocene dry period in the Argentine plains. In: Rabassa, J. (Ed.), *Quaternary of South America and Antarctic Peninsula*, AA Balkema Publ., Rotterdam 7, pp, 197-217.
- Iriondo, M.**, 1997, Models of deposition of loess and loessoids in the upper Quaternary of South America, *Journal of South American Earth Sciences* 10(1): 71-79.
- Iriondo, M., Kröhling, D.**, 1997. El Sistema Eólico Pampeano. *Comunicación Museo Provincial de Ciencias Naturales Florentino Ameghino, Santa Fe* 5(1), 1-68.
- Kühn, P., Techmer, A., Weidenfeller, M.**, 2013. Lower to middle Weichselian pedogenesis and palaeoclimate in Central Europe using combined micromorphology and geochemistry: the loess-paleosol sequence of Alsheim (Mainz Basin, Germany). *Quaternary Science Reviews* 75: 43-58.
- McLennan, S.M.**, 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2(4): DOI: 10.1029/2000GC000109.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M.**, 1982, Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites, *Nature* 299(5885): 715-717.
- Panario, D., Gutiérrez, O.**, 1999. The continental Uruguayan Cenozoic: an overview. *Quaternary International* 62: 75–84.
- Pasquini, A.I., Campodonico, V.A., Rouzaut, S.**, 2017. Geochemistry of a soil catena developed from loess deposits in a semiarid environment, Sierra Chica de Córdoba, central Argentina. *Geoderma* 295: 53-68.
- Polanski, J.**, 1963. Estratigrafía, Neotectónica y Geomorfología del Pleistoceno pedemontano entre los ríos Diamante y Mendoza. *Asociación Geológica Argentina, Revista XVII* (3–4): 127–349.
- Retallack, G.J.**, 2001. *Soils of the past: an introduction to paleopedology*. John Wiley & Sons 416 pp: USA.
- Rouzaut, S., Orgeira, M.J., Vázquez, C.** 2015. Rock magnetism in two loess–paleosol sequences in Córdoba, Argentina. *Environmental Earth Science* 73(10): 6323-6339.
- Rouzaut, S., Orgeira, M.J.**, 2017. Influence of volcanic glass on the magnetic signal of different paleosols in Córdoba, Argentina. *Studia Geophysica et Geodaetica* 61: 361-384.
- Sayago, J.M.**, 1995. The Argentinian neotropical loess: an overview. *Quaternary Science Reviews* 14: 755-766.
- Sheldon, N.D., Retallack, G.J., Tanaka, S.**, 2002. Geochemical climofunctions from North American soils and application to paleosols across the Eocene-Oligocene boundary in Oregon. *The Journal of Geology* 110: 687–696.
- Sheldon, N.D., Tabor, N.J.**, 2009. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Science Reviews* 95(1): 1-52.
- Yang, S., Ding, F., Ding, Z.**, 2006. Pleistocene chemical weathering history of Asian arid and semi-arid regions recorded in loess deposits of China and Tajikistan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(7): 1695-1709.
- Zárate, M.**, 2003. Loess of southern South America. *Quaternary Science Reviews* 22: 1987-2006.



INFLUENCIA DE MONOCULTIVOS FORESTALES Y UN PASTIZAL NATIVO SOBRE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS EN LA LLANURA PAMPEANA

INFLUENCE OF FOREST MONOCROPS AND A NATIVE PASTIZAL ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES IN THE PAMPEAN PLAIN

Cristóbal Miguez, J.; Pacheco Rudz, E; Sarti, G.

Cátedra de Química Inorgánica y Analítica. Facultad de Agronomía. Universidad de Buenos Aires.

amiguez@agro.uba.ar

Resumen

*El objetivo del trabajo fue estudiar la influencia de dos forestaciones y un pastizal nativo sobre propiedades fisicoquímicas de un suelo en provincia de Buenos Aires, Argentina. Se seleccionaron tres tipos de cubiertas vegetales: Pino (*Pinus elliotii* Engelm), Eucalipto (*Eucalyptus dunnii* Maiden) y un pastizal nativo. Se midió carbono de respiración, glomalina total, carbono orgánico y estabilidad de los agregados del suelo. Se observó mayor actividad microbológica debajo del pastizal. La glomalina total, mostró mayores valores en suelos forestales. Los valores de estabilidad estructural tendieron a ser mayores en el suelo bajo la influencia del Pino. Se encontró una vinculación positiva entre los valores de glomalina, materia orgánica y estabilidad estructural hallados bajo la influencia de las especies forestales en estudio con respecto al pastizal nativo. Los mayores valores de respiración hallados bajo el pastizal podrían indicar (desde el punto de vista microbiológico) una mejora en las condiciones del suelo.*

Palabras clave: *estabilidad estructural, glomalina, carbono orgánico, carbono de respiración.*

Introducción

La región de la llanura pampeana, originariamente presentaba pastizales en la mayor parte de su extensión. En la actualidad, estos paisajes autóctonos se ven ampliamente intervenidos por el hombre, siendo los asentamientos urbanos y los monocultivos abundantes en toda su extensión. Los principales efectos de la degradación física de un suelo se expresan a través de cambios en las propiedades de su estructura (Volverás y Amézquita Collazos, 2009). La degradación de la estructura del suelo afecta sus propiedades físicas, químicas y biológicas (Hakansson y Lipiec, 2000), por lo que la estabilidad de su estructura tiene un valor globalizador, ya que comprende los efectos derivados de la textura, mineralogía de la fracción arcilla, composición de la fracción orgánica, complejo de cambio catiónico, así como del historial hídrico reciente de cada suelo (Girbau Junyent y Josa March, 1989).

Los productos de las actividades que realizan los diversos microorganismos presentes en el suelo, pueden ser usados como biosensores para detectar los cambios tempranos en la biología y bioquímica del suelo (Alvear et al., 2007). En este sentido, la respiración de los microorganismos edáficos es uno de los índices de actividad microbiana más utilizados. La respiración constituye una medida del carbono potencialmente mineralizable en el suelo y refleja la actividad global de la población microbiana siendo un indicador de la actividad descomponedora de la microflora edáfica (Kennedy y Papendick, 1995). Por otro lado, se encuentran los hongos micorrízicos arbusculares (HMA), responsables de segregar glomalina, una glicoproteína que se adhiere a las partículas del suelo, contribuyendo a la formación de sus agregados (González Chávez et al., 2004). Los suelos con mayor riesgo a la degradación física, corresponden a los de mayor inestabilidad estructural, dependiendo esto del contenido de materia orgánica, por estar condicionado, a su vez, del tipo de cobertura o cultivo y de la práctica de manejo (Fernández et al., 2016).

El objetivo del trabajo fue estudiar la influencia de dos monocultivos con especies forestales exóticas y el pastizal nativo sobre ciertas propiedades fisicoquímicas de un suelo de la provincia de Buenos Aires.

Materiales y Métodos

El sitio de estudio se encuentra en la localidad de Luján, Provincia de Buenos Aires, en un establecimiento forestal. Los suelos corresponden a la serie Mercedes, Argiudol típico. En el mes de abril se extrajeron muestras de suelo debajo de tres coberturas vegetales diferentes, ubicadas en lotes linderos: de una plantación: de Pino (*Pinus elliotii* Engelm) de 13 años, ejemplares ubicados a 3m x 3m de distancia entre ellos, DAP: 18,5 cm y Altura: 9,8m; de una plantación de Eucalipto (*Eucalyptus dunnii* Maiden) de 22 años, ejemplares ubicados a 3,7m x 2,5m; DAP: 37,4 cm y de un pastizal nativo compuesto por diversas gramíneas típicas de la zona, y herbáceas, entre ellas *cortaderia selloana* y *celosia argentea*. En el año 2010 la plantación de Eucaliptos fue cosechada, produciéndose a posteriori el rebrote de la cepa. El diseño experimental corresponde a un diseño completamente aleatorizado. De cada forestación se seleccionaron al azar 5 árboles de buen estado sanitario y semejante porte. Para cada árbol, se extrajeron 4 muestras de suelo equidistantes a profundidad de 0 a 10 cm (superficie) para la realización de una muestra compuesta. También se tomaron 3 muestras compuestas de pastizal aledaño a las forestaciones. Todas estas muestras se conservaron en refrigerio y tamizaron con malla de 2mm. Por último, a la misma profundidad se tomaron muestras sin disturbar de cada unidad de estudio.

Determinaciones analíticas

Carbono de respiración: con las muestras compuestas se siguió la técnica descrita por Anderson (1982). Se determinó midiendo el dióxido de carbono liberado durante la incubación de un suelo por siete días, el que es retenido por una solución de NaOH y posterior valoración del NaOH remanente. Los resultados obtenidos se expresan en mg de C-CO₂ desprendidos kg.⁻¹ suelo en 7 días.

Carbono orgánico: se determinó por el método de Walkley y Black (Nelson y Sommers 1982).

Glomalina total (GT): la glomalina total se determinó mediante extracciones sucesivas con citrato de sodio 50 mM a pH 8,0 en autoclave por ciclos de 60 minutos hasta la desaparición del color pardo rojizo característico de la glomalina, con posterior determinación espectrofotométrica de acuerdo al método de Bradford para proteínas (Wright y Upadhyaya, 1994). Los niveles de GT se expresan en mg.g⁻¹ suelo.

Estabilidad estructural: con las muestras sin disturbar, se siguió la metodología propuesta por Le Bissonnais. Se obtiene el diámetro medio ponderado (DMP) de agregados estables con tres pre-tratamientos para la evaluación de los mecanismos de desagregación: disgregación por compresión del aire ocluido que origina ruptura por efecto del estallido (Humectación rápida intensa: HR), desagregación mecánica debida al impacto de las gotas de lluvia (Desagregación mecánica: DM) y microfisuración por expansión diferencial (Humectación capilar lenta: (HCL) (Gabioud *et al.*, 2011).

Análisis estadístico

Se analizaron los resultados a través del análisis de varianza (ANOVA) y se compararon los pares de datos a través del análisis de Tukey. Se utilizó para esto el programa estadístico infostat 2017, versión estudiantil.

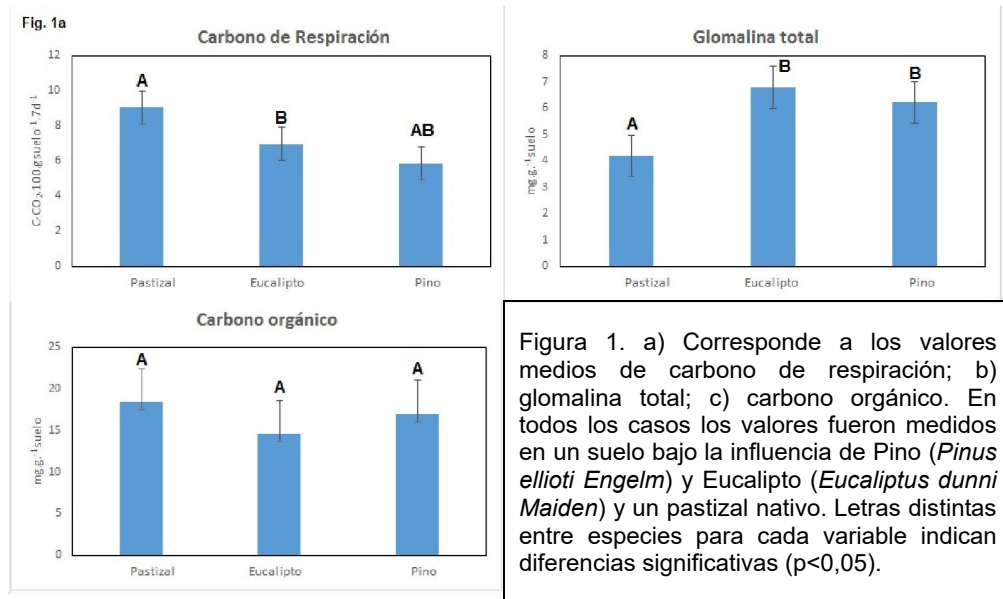
Ubicación



Figura 1. Sitio de estudio. Ubicación 34° 36'49.40" S 59° 12'20.67" O elevación 27m alt. ojo 969m

Resultados

Determinaciones químicas



Determinaciones físicas: Estabilidad estructural

Tabla 1. Valores DMP (diámetro medio ponderado de los agregados del suelo) para los tres pretratamientos del método de Le Bissonnais: HR, DM y HCL según para los suelos forestales (*Pinus ellioti Engelm*, *Eucalyptus dunni Maiden*) y un área de pastizal nativo. Letras distintas entre parcelas, para cada índice, indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

Valores de HR (Humectación rápida intensa) (μm)		
Parcela	Valor promedio	D.E.
Pastizal nativo	0,58 A	0,12
Eucalipto	0,83 AB	0,19
Pino	0,99 B	0,27
Valores de DM (Desagregación mecánica) (μm)		
Parcela	Valor promedio	D.E.
Pastizal nativo	2,83 A	0,14
Eucalipto	2,38 A	0,52
Pino	2,91 A	0,2
Valores de HCL (Humectación capilar lenta) (μm)		
Parcela	Valor promedio	D.E.
Pastizal nativo	1,79 A	0,31
Eucalipto	1,65 A	0,39
Pino	2,04 A	0,58

Se observó mayor valor de carbono de respiración debajo del pastizal (Fig. 1a) indicando mayor actividad microbológica bajo esta cobertura. Los valores que corresponden a glomalina total (Fig. 1b) son significativamente mayores en el suelo bajo las especies forestales con respecto al pastizal. Para el caso de los parámetros físicos vinculados a la estabilidad estructural, basado en la acción de la lluvia, tendieron a ser mayores en el suelo bajo la influencia del Pino, con significancia en el valor HR (Tabla 1). La mayor actividad biológica encontrada a través del parámetro carbono de respiración en el suelo bajo el pastizal nativo, podría deberse al mayor número de raíces y raicillas en los primeros centímetros de suelo propias del pastizal, esto proporcionaría una amplia superficie rizosférica para el desarrollo de la microbiota. Por otro lado, los mayores valores de glomalina hallados en los suelos forestales podría explicarse a través del hallazgo de Gadkar y Rilling (2006), quienes aislaron e identificaron el gen (GiHsp 60) responsable de la síntesis de glomalina en los hongos vesículo arbusculares. Estas proteínas se activan y producen mayor cantidad de glomalina cuando disminuye la producción de micelio como respuesta a una situación de estrés resultando una estrategia ecológica-evolutiva de adaptación (Rivas et al., 2016). No se observan diferencias significativas de carbono orgánico en los suelos bajo la influencia de las distintas coberturas vegetales (Fig.1 c). Sin



embargo existen registros que indican que los pastizales contienen mayor cantidad de carbono orgánico que los bosques de Pino, argumentando que para este último el tipo de hoja acucifolia, rica en lignina, forma una hojarasca poco degradable (Bojórquez Serrano et al., 2015). Por otro lado en un trabajo realizado en Tabasco, México no se registran cambios en el contenido de materia orgánica en bosques de Eucalipto respecto de un pastizal nativo. Al respecto explican que las plantaciones de eucalipto protegen al suelo evitando la erosión y reteniendo humedad, además del aporte continuo de materia orgánica por hojarasca; y el crecimiento de sotobosque con diversidad de especies anuales y perennes (López et al., 2015). Los valores obtenidos en los pretratamientos para la determinación de la estabilidad estructural de los suelos demuestran una ventaja en la estructura de los agregados bajo el pastizal, cuando se presenta una situación de lluvia seguida de inundación. El contenido de materia orgánica hallados en los suelos respalda estos resultados, y se apoya en la bibliografía revisada, la cual señala una alta correlación entre el contenido de materia orgánica de los suelos y la estabilidad de los agregados en nuestro país (Gabioud, 2011).

Conclusión

Se encontró una vinculación positiva entre los valores de glomalina, materia orgánica y estabilidad estructural (según el índice de humectación rápida intensa) hallados bajo la influencia de las especies forestales en estudio. Los mayores valores de respiración hallados bajo el pastizal podrían indicar (desde el punto de vista microbiológico) una mejora en las condiciones del suelo, respecto de las plantaciones forestales. Los resultados sugieren que una estructura más estable del suelo no es suficiente para generar un mayor desarrollo microbiano.

Bibliografía

- Alvear, M., Urra, C., Huaiquilao, R., Astorga M. y Reyes, F.** 2007. Actividades biológicas y estabilidad de agregados de un suelo del bosque templado Chileno bajo dos etapas sucesionales y cambios estacionales. *J. Soil Sc. Plant Nutr.* 7 (3): 38-50.
- Anderson, J.P.E.** 1982. Soil respiration. *Methods of soil analysis, chemical and microbiological properties.* American Society of Agronomy. Vol.2. 831-871.
- Bojórquez Serrano, C. L. A. Castillo Pacheco, C. A., Hernández Jiménez, C. J. García Paredes, C., Madueño Molina, A.** 2015. Changes in organic carbon stocks in soils under different plant covers. *La Habana, Cuba. Cultrop Vol.36* (4).
- Fernández, L., González, M. y Sáez Sáez, V.,** 2016. Relación entre un índice de estabilidad estructural de suelo, la zona bioclimática y la posición fisiográfica en Venezuela. *Terra Nueva Etapa.* Vol 32 (n°52): 139-149.
- Gabioud, E., Wilson, M. y Sasal, M.** 2011. Análisis de la estabilidad de agregados por el método de le bisonnais en tres órdenes de suelos. *Ciencias del Suelo Vol* 29(2): 129-139.
- Gadkar, V. y Rillig, M.** 2006. The arbuscular mycorrhizal fungal protein glomalin is a putative homolog of heat shock protein 60. *FEMS Microbiol Lett* 263: 93-101.
- Girbau Junyent, J. y Josa March, R.,** 1989. Estabilidad estructural y erosión en suelos de uso agrícola de la Plana de Vic. *Acta Geológica Hispánica.* Vol 24 (1): 59-66.
- González Chávez, M.C.A., Gutierrez-Castorena, M.C. y Eright, S.** 2004. Arbuscular mycorrhizal fungi on soil aggregation and its stability. *Terra Latinoamericana* 2 (4): 507-514.
- Hakansson, I. y Lipiec, J. A.,** 2000. Review of the usefulness of relative bulk density values in studies of soil structure and compaction. *Soil Tillage Res* (53): 77-85.
- Kennedy, A.C., Papendick, R.I.** 1995. Microbial characteristics of soil quality. *Journal of Soil and Water Conservation*, 50, 243-248.
- Nelson, D y Sommers, L.E.,** 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis.* 539-579.
- Palma-López, D.J., Salgado-García, S., Martínez Sebastián, G., Zavala-Cruz, J., Lagunes Espinoza, L.D. C.** 2015. Cambios en las propiedades del suelo en las plantaciones de Eucalipto de Tabasco, México. *Ecosistemas y recur. agropecuarios vol.2* (5)
- Rivas, Y., Canseco, M.I., Knicher, H., Etcheverría, P., Godoy, R., Matus, F., Valenzuela, E. y Gallardo, R.** 2016. Variación en el contenido de glomalina relacionada a las proteínas del suelo, después de un incendio forestal en un Andisol en bosques de Araucaria araucana del centro-sur de Chile. *Bosque.* 37(2): 409-417.
- Volverás Mambuscay, B. y Amézquita Collazos, E.,** 2009. Estabilidad estructural del suelo bajo diferentes sistemas y tiempo de uso en laderas andinas de Nariño, Colombia. *Acta Agron.* Vol 58 (1).
- Wright, SF y Upadhyaya, A.** 1994. A survey of soils for aggregate stability and glomalin, a glycoprotein produced by hyphae of arbuscular mycorrhizal fungi. *Plant Soil.* (198): 97-107.



DISCRIMINANDO EL ORIGEN DEL MERCURIO PRESENTE EN SUELOS FORESTALES DEL ECOTONO DE TIERRA DE FUEGO (ARGENTINA)

DISTINGUISHING THE ORIGIN OF THE MERCURY PRESENT IN FOREST SOILS OF THE TIERRA DE FUEGO ECOTONE (ARGENTINA)

Gómez-Armesto, Antía¹; Méndez-López, Melissa¹; Moretto, Alicia^{2,3}; Escobar, Julio³; Pontevedra-Pombal, Xabier⁴; García-Rodeja Gayoso, Eduardo⁴; Arias-Estévez Manuel¹; Nóvoa-Muñoz, Juan Carlos¹

¹Área de Edafología e Química Agrícola. Departamento de Biología Vegetal e Ciencias del Suelo. Facultad de Ciencias. Universidade de Vigo. 32004 Ourense. España, ²Instituto de Ciencias Polares, Ambiente y Recursos Naturales, Universidad Nacional de Tierra del Fuego, Alem 1036, 9410 Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina, ³Centro Austral de Investigaciones Científicas (CADIC-CONICET), Houssay 200, 9410 Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina, ⁴Departamento de Edafología e Química Agrícola, Facultad de Biología, Universidade de Santiago de Compostela. 15872, Santiago de Compostela, España.

angomez@uvigo.es

Resumen

Se evalúa cuál es la fuente dominante de Hg en nueve suelos forestales de la zona ecotonal de Tierra del Fuego (Argentina) a partir de su contenido, distribución en profundidad y aplicando el factor de enriquecimiento como herramienta geoquímica. El contenido de Hg en los suelos disminuyó claramente con la profundidad, desde máximos en los horizontes superficiales O y A (73 y $95 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente) a mínimos en los horizontes C (promedio $24 \mu\text{g kg}^{-1}$). Sólo un suelo con clara tendencia podzólica presentó un pico subsuperficial de Hg en el horizonte Bhs ($59 \mu\text{g kg}^{-1}$). El factor de enriquecimiento de Hg, utilizando Ti como elemento conservativo y los horizontes C como referencia, indica una notable acumulación de Hg en horizontes superficiales (O y A) cuyo origen es predominantemente atmosférico, aunque esta herramienta no permite distinguir cuánto de este Hg procede de fuentes naturales o antrópicas.

Palabras clave: mercurio, origen, factor de enriquecimiento, titanio

Introducción

El mercurio (Hg), considerado un contaminante global, es emitido a la atmósfera tanto por fuentes naturales como antropogénicas (Schroeder and Munthe, 1998), depositándose posteriormente sobre los medios terrestres mediante deposición seca, húmeda y a través del *litterfall*. En suelos con bajo contenido de Hg en el material de partida ($<100 \mu\text{g kg}^{-1}$), la acumulación de este metal se produce preferentemente en los horizontes superficiales, gracias a su fuerte afinidad por la materia orgánica (Skylberg et al., 2006). Es por ello que los suelos forestales constituyen el principal reservorio de Hg en ecosistemas terrestres, acumulando hasta un 75 % de todo el Hg presente en la biosfera (Mason y Sheu, 2002). No obstante, otros componentes del suelo con fuerte afinidad por el Hg son los oxihidróxidos de Fe y Al (Schwesig y Matzner, 2000), pudiendo modificar el patrón de distribución del Hg con la profundidad del suelo. De hecho, los oxihidróxidos de Fe y Al parecen estar involucrados en la acumulación de Hg en horizontes subsuperficiales, como sucede en los suelos podzólicos (Peña-Rodríguez et al., 2014). La variabilidad en el patrón de distribución vertical del Hg en los suelos dificulta notablemente establecer cuál es la fuente dominante de este metal y, a partir de ello, establecer las acciones pertinentes encaminadas a reducir la potencial toxicidad del Hg. El cálculo de los factores de enriquecimiento es una herramienta geoquímica sencilla para determinar la fuente dominante de un metal, pudiendo discriminar entre fuentes litogénicas y fuentes exógenas (atmosféricas). Aunque los factores de enriquecimiento presentan ciertas desventajas (Reimann y De Caritat, 2005), se consideran un índice de contaminación ampliamente utilizado en la evaluación de riesgos ambientales (Weissmannová y Pavlovský, 2017).

En base a estos antecedentes, los objetivos de este trabajo son determinar el contenido y distribución en profundidad de Hg en nueve suelos forestales representativos de la zona ecotonal de Tierra del Fuego y discriminar, entre un origen predominantemente atmosférico o litogénico, la fuente principal del Hg presente en esos suelos empleando los factores de enriquecimiento.

Material y métodos

Para este trabajo se seleccionaron nueve perfiles (total de 58 muestras) de suelos forestales representativos de la zona ecotonal de la Isla Grande de Tierra del Fuego (Argentina), desarrollados a partir de sedimentos glaciares y con una vegetación dominada por *Nothofagus pumilio* y *N. antarctica*.

La determinación de Hg total (Hg_T) se llevó a cabo (por duplicado) en muestras de suelo molido utilizando un autoanalizador de Hg (DMA-80 tri-celda). Cada diez muestras de suelo, se analizó el nivel de Hg en materiales de referencia certificados (NCS DC 87101, GBW 07427 y BCR 142r) para evaluar la fiabilidad de los resultados.

El factor de enriquecimiento de Hg (FE-Hg) fue calculado siguiendo la ecuación 1, empleando el Ti como elemento conservativo y los niveles de Ti y Hg en el horizonte C de cada suelo como referencia para la litología local.

$$FE - Hg = \frac{[Hg_T]_{(Hor)} / [Ti]_{(Hor)}}{[Hg_T]_{(HorC)} / [Ti]_{(HorC)}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Se realizaron diferentes test estadísticos (ANOVA y correlaciones bivariadas) para evaluar si el tipo de horizonte era un factor de variación en los niveles de Hg y la relación de éste con algunas características generales de los suelos.

Resultados y discusión

Características principales de las muestras

Las características principales de los suelos analizados se presentan, como promedio por tipo de horizonte, en la Tabla 1. Se trata de suelos ácidos, con pH en agua (pH_w) entre 4,4 y 5,6, elevado contenido en C orgánico en los horizontes O y A y que disminuyen claramente con la profundidad, y una capacidad de intercambio catiónico efectiva (CIC_e) alta en los horizontes orgánicos (O) y que, al igual que el C orgánico, disminuye acusadamente con la profundidad.

Tabla 3. Valor medio y desviación estándar de varios parámetros químicos de los suelos utilizados en función del tipo de horizonte. Letras diferentes en la misma columna indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Hor	n	pH_w	C	N	CIC_e	Hg_T
			-----%-----		$cmol_c\ kg^{-1}$	$\mu g\ kg^{-1}$
O	12	5,1±0,4 ^{ab}	38,2±8,7 ^a	1,0±0,2 ^a	60,1±11,7 ^a	72,7±35,5
A	11	5,6±0,6 ^a	12,2±8,1 ^b	0,6±0,3 ^b	35,4±15,1 ^b	95,2±43,0
E	3	4,4±0,2 ^b	3,4±1,5 ^{bc}	0,2±0,0 ^c	14,0±1,4 ^c	33,8±13,9
Bh	2	4,4±0,0 ^b	2,8±0,3 ^{bc}	0,1±0,1 ^c	13,9±2,1 ^c	56,3±4,4
Bw	13	5,2±0,6 ^{ab}	2,1±1,0 ^{bc}	0,2±0,1 ^c	11,7±5,7 ^c	38,3±13,9
B/C	9	5,0±0,5 ^{ab}	1,2±0,5 ^c	0,1±0,0 ^c	9,8±2,7 ^c	26,6±4,9
C	8	5,0±0,3 ^{ab}	1,0±0,6 ^c	0,1±0,1 ^c	8,3±3,4 ^c	23,5±6,8

Contenido y distribución en profundidad de Hg_T

Los niveles de Hg_T mostraron una progresiva disminución con la profundidad del suelo (Tabla 1), a excepción de los horizontes Bh. Así, los valores máximos de Hg_T se encuentran en los horizontes superficiales O y A (72,7 y 95,2 $\mu g\ kg^{-1}$, respectivamente) y en los horizontes subsuperficiales Bh (56,3 $\mu g\ kg^{-1}$), siendo menores en los horizontes E (33,8 $\mu g\ kg^{-1}$), B (26,6 $\mu g\ kg^{-1}$) y C (23,5 $\mu g\ kg^{-1}$).

El patrón de distribución de Hg_T en profundidad para cada uno de los suelos analizados se muestra en la Figura 1. Los valores máximos de concentración se encuentran en los horizontes A y en los horizontes O más humificados (Oa), a partir de donde los niveles de Hg disminuyen con la profundidad siguiendo el patrón que muestra la materia orgánica del suelo. De hecho, se ha observado una correlación muy positiva de Hg con el contenido total de C orgánico ($r=0,478$; $p=0,000$) y con N ($r=0,757$; $p=0,000$). Únicamente en el perfil EU-5p (curva verde, Figura 1c), que presenta una morfología claramente podzólica, se observa un claro incremento de Hg a nivel subsuperficial coincidiendo con el horizonte iluvial de este suelo (Bh). Este hecho sugiere que el Hg podría estar

migrando desde horizontes más superficiales, pudiendo ser retenido a estas profundidades asociándose a oxihidróxidos de Fe y Al y a complejos metal (Al, Fe)-humus.

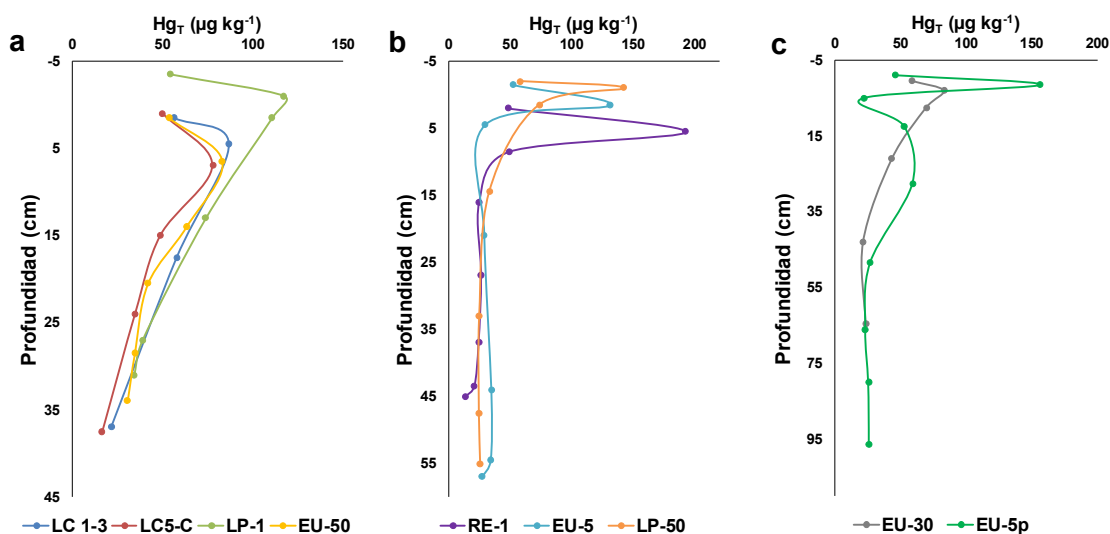


Figura 6. Distribución en profundidad de Hg_T en los nueve suelos analizados.

Factores de enriquecimiento (FE-Hg)

Los factores de enriquecimiento de Hg para los perfiles estudiados se muestran en la Figura 2. En los horizontes O y A se encuentran los valores de FE-Hg más elevados, superando claramente el valor de 1 y alcanzando máximos de 10 (horizonte O del suelo EU-5) y 15 (horizonte A del suelo RE-1). Estos elevados valores de FE-Hg en los horizontes más superficiales son indicativos de que el Hg acumulado en ellos tiene un origen predominantemente atmosférico, hecho consistente con los bajos valores de Hg ($<26 \mu g kg^{-1}$) que presentan las diferentes litologías que componen el material de partida de los suelos analizados. No obstante, el factor de enriquecimiento no permite distinguir si buena parte del Hg acumulado en los horizontes O o A procede de fuentes antrópicas o naturales. Los valores del FE-Hg disminuyen claramente con la profundidad hacia valores próximos a 1, indicando que en los horizontes minerales subsuperficiales (E, Bw, B/C y C) el Hg procede mayoritariamente de fuentes litológicas.

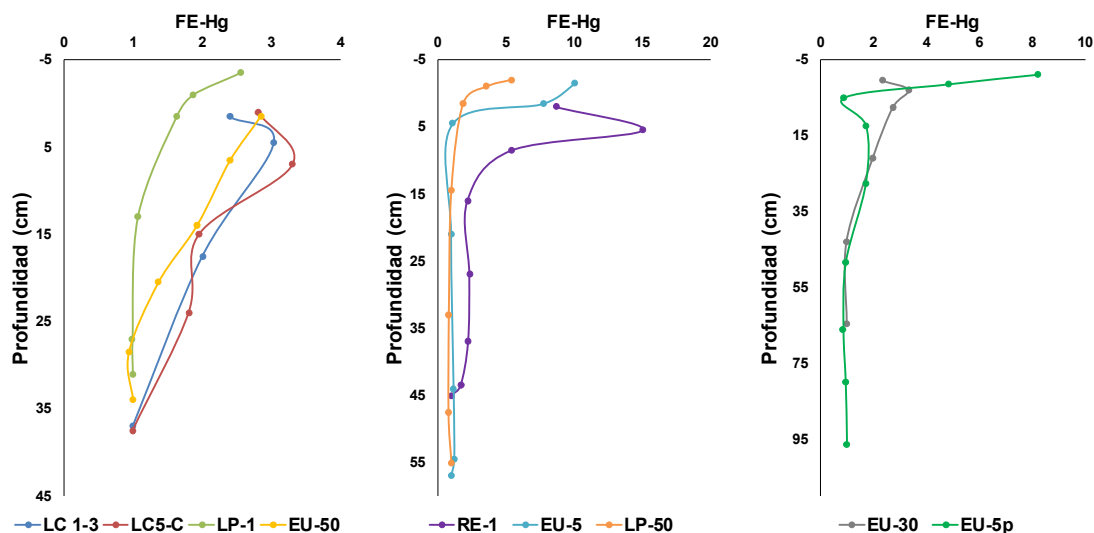


Figura 7. Distribución en profundidad de los factores de enriquecimiento de Hg (FE-Hg) en los suelos estudiados.



Conclusiones

La aplicación de los factores de enriquecimiento se presenta como una herramienta sencilla y útil para, en primera instancia, evaluar la fuente dominante del Hg en una serie de suelos forestales de la zona ecotonal de Tierra del Fuego. Los resultados de su aplicación revelan diferencias de las fuentes dominantes de Hg en función de la profundidad, predominando la fuente atmosférica en los horizontes más superficiales (donde el Hg parece quedar acumulado en asociación con la materia orgánica), mientras que la litología es la que aporta Hg preferentemente a los horizontes minerales subsuperficiales.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado por las ayudas de la Xunta de Galicia al Grupo de Referencia Competitiva BV1 de la Universidad de Vigo (ED431C2017/62) y al Clúster de Investigación y Transferencia Agroalimentaria del Campus Agua (CITACA, ED431E2018/07). Antía Gómez-Armesto agradece la beca predoctoral de la Xunta de Galicia (ED481A-2016/220). Melissa Méndez-López agradece la beca predoctoral FPU del Ministerio de Educación y Formación Profesional (FPU17/05484).

Bibliografía

- Mason, R.P. y Sheu, G.**, 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global biogeochemical cycles*. 16(4): 40-1.
- Peña-Rodríguez, S., Pontevedra-Pombal, X., García-Rodeja Gayoso, E., Moretto, A., Mansilla, A., Cutillas-Barreiro, L., Arias-Estévez, M. y Nóvoa-Muñoz, J.C.**, 2014. Mercury distribution in a toposequence of sub-antarctic forest soils of Tierra del Fuego (Argentina) as consequence of the prevailing soil processes. *Geoderma*. 232-234: 130-140.
- Reimann, C. y De Caritat, P.**, 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources of element in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*. 337: 91-107.
- Schroeder, W.H. y Munthe, J.**, 1998. Atmospheric mercury - an overview. *Atmospheric environment*. 32(5): 809-822.
- Schwesig, D. y Matzner, E.**, 2000. Pools and fluxes of mercury and methylmercury in two forested catchments in Germany. *Science of the Total Environment*. 260(1-3): 213-223.
- Skylberg, U., Bloom, P.R., Qian, J., Lin, C., Bleam, W.F.**, 2006. Complexation of mercury (II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups. *Environmental Science and Technology*. 40(13): 4174-4180.
- Weissmannová, H.D. y Pavlovský, J.**, 2017. Indices of soil contamination by heavy metals – methodology of calculation for pollution assessment (minireview). *Environmental Monitoring Assessment*. 189(12): 616.



PREDICCIÓN DE CROMO POR REFLECTANCIA DIFUSA PARA MATERIALES EDÁFICOS DE LA LOCALIDAD DE NONOGASTA, LA RIOJA.

PREDICTION OF CHROMIUM BY DIFFUSE REFLECTANCY FOR EDAPHIC MATERIALS OF THE LOCALITY OF NONOGASTA, LA RIOJA.

Behrends Kraemer, Filipe^{1,2}; Rearte, Agustín³, Morrás, Héctor⁴; Moreira, Javier⁵; Nievas, Pamela⁶; Paulo, María José⁶; Arena, Mayra⁶; Barrón, Vidal⁷

¹Catedra de Manejo y Conservación de Suelos, FAUBA; ²CONICET ³Cátedra de Química inorgánica y Analítica, FAUBA; ⁴Instituto de Suelos, INTA; ⁵Cátedra de Extensión y Sociología Rural; ⁶Estudiantes FAUBA; ⁷Universidad de Córdoba, España.

filipebk@agro.uba.ar

Resumen

La espectroscopía de reflectancia difusa constituye una valiosa fuente de información precisa y económica de las propiedades del suelo. La determinación de metales pesados en suelos contaminados es un proceso costoso y con un elevado tiempo de procesamiento de muestras. Así se evaluó la potencialidad de técnicas espectroscópicas para la estimación indirecta de la contaminación por cromo (Cr), en un material afectado por la actividad de una curtiembre en la Localidad de Nonogasta, La Rioja. Las muestras contaminadas se asociaron significativamente con los parámetros Munsell de matiz Y y con la luminosidad aumentando su coeficiente de determinación cuando se incluyeron el CO, pH y CE. Para las muestras no contaminadas, se encontraron asociaciones significativas con el YR de Munsell también mejorando el coeficiente cuando se incluyeron las variables edáficas. Estos resultados son auspiciosos, permitiendo avanzar en la exploración de estas metodologías para la estimación y monitoreo de metales pesados en suelos contaminados.

Palabras clave: color del suelo, Munsell, pH, carbono orgánico, monitoreo ambiental.

Introducción

Este trabajo está enmarcado dentro de un proyecto de extensión UBANEX, el cual tiene como objetivo aportar información y metodologías en el marco de la problemática socio-ambiental del emplazamiento de una curtiembre en la localidad de Nonogasta, perteneciente al departamento de Chilecito, provincia de La Rioja. Dentro de este proyecto, una de las líneas de trabajo consiste en establecer e investigar los procesos vinculados a la contaminación química, erosión hídrica y eólica (Moreira et al., 2017). En este sentido, la dinámica del cromo en distintas matrices ambientales cobra una especial relevancia. Por ello el monitoreo del cromo y variables edáficas asociadas son esenciales para la detección temprana y el monitoreo de los cambios en la calidad de suelos. Por otro lado, la determinación de metales pesados en suelos contaminados es un proceso costoso, con elevado consumo de reactivos químicos y tiempo de procesamiento de muestras. En los últimos años, debido al avance instrumental y metodológico, la espectroscopía de reflectancia difusa (EDR), en diversos intervalos espectrales, se ha constituido en una valiosa fuente de información precisa y económica de las propiedades del suelo.

Una gran ventaja de la EDR para el análisis de suelos es que a partir de un espectro único se pueden determinar con precisión muchas propiedades, ofreciendo así la posibilidad de un considerable ahorro de costos y una mayor eficacia sobre el análisis de laboratorio convencional. Además, la técnica es rápida lo que permite analizar una gran cantidad de muestras de manera práctica y oportuna (McBratney, 2006; Viscarra-Rossel et al., 2006). Esta técnica también permite obtener de forma precisa y continua los parámetros de color de Munsell, los cuales, de forma cualitativa se han asociado con numerosas propiedades (Torrent y Barrón, 1993). Trabajos recientes han utilizado los parámetros de color de Munsell para predecir numerosas variables como carbono orgánico, carbonatos y óxidos (Pareja, 2018). De esta forma, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la potencialidad de técnicas espectroscópicas para la estimación indirecta de la contaminación por cromo (Cr) en un material afectado por la actividad de una curtiembre en la Localidad de Nonogasta, La Rioja.

Materiales y Métodos

El área bajo estudio corresponde al sector proximal de la Localidad de Nonogasta, limitada al norte y al sur por divisorias de agua que no confluyen al centro del poblado, al oeste por un cordón montañoso y al este por la ruta 40 y 76. Se muestrearon suelos discriminados según su origen: material contaminado con Cr (n:11) y no contaminado (n:11). Se determinaron parámetros de color (Matiz –*Hue* H-, Luminosidad –*Value* V- e intensidad –*Chroma* C-) a partir de la reflectancia difusa para el rango espectral VIS (200-1100 nm) mediante un equipo AvaSpec-ULS, equipado con una esfera de reflectancia (AvaSphere-50-LS-HAL-12V). Las muestras fueron tamizadas en mortero de ágata y levemente compactadas para evitar la rugosidad aleatoria de la muestra. Cada determinación fue realizada por triplicado. Se calcularon los parámetros X, Y, Z y se los introdujo al programa *Munsell conversión Software 12.18.5.f* para la obtención de H, V, y C.

Paralelamente, el Cr total fue determinado mediante espectrofotometría de absorción atómica por llama (Equipo Perkin Elmer Analyst 200) previa mineralización ácida. Se secaron las muestras a temperatura ambiente, se molieron y tamizaron por un tamiz de malla de 2 mm, se pesó 1 gramo de material y se utilizó la siguiente secuencia de ácidos concentrados en plancha calefactora hasta sequedad: 10 ml HNO₃; 10 ml HNO₃; 2 ml HClO₄; 10 ml HF; 2 ml HClO₄; 10 ml HCl 6N; 10 ml HCl (ebullición). Previo a cada análisis se le determinó porcentaje de humedad a 105°C para estimar el peso seco. Además se analizó el carbono orgánico-CO por el método de pérdida de peso por ignición (Dean, 1974), pH en mezcla (suelo-agua,1:2,5) (peachímetro) y conductividad eléctrica (CE) en pasta de saturación (conductímetro).

Resultados

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los valores de pH, conductividad eléctrica (CE) y materia orgánica (MO) de los materiales bajo estudio. Ambos materiales presentaron valores de pH cercanos a la neutralidad levemente alcalinos, presentando el material contaminado una mayor variación con respecto de este parámetro. En el caso de la CE y MO, los materiales no contaminados presentaron valores bajos correspondientes a suelos áridos poco desarrollados y con un bajo contenido de sales solubles en superficie; en cambio el material contaminado presentó valores superiores de CE y MO asociados al impacto del vertido de efluentes de la industria de la curtiembre. A su vez, el contenido de cromo total fue ampliamente superior en el material contaminado, con una media de 40762 mg.Kg⁻¹ variando alrededor de 20000 y 60000 mg.Kg⁻¹ para las distintas muestras (Figura 1).

Tabla 1. Caracterización físico-química de los materiales contaminados y no contaminados (pH, conductividad eléctrica-CE y materia orgánica-MO).

	Material No Contaminado			Material Contaminado		
pH	7.6	±	0.7	7.3	±	1.7
CE (μS/cm)	723.6	±	1038.6	19551.7	±	13231.0
MO (%)	1.0	±	0.5	31.9	±	18.2

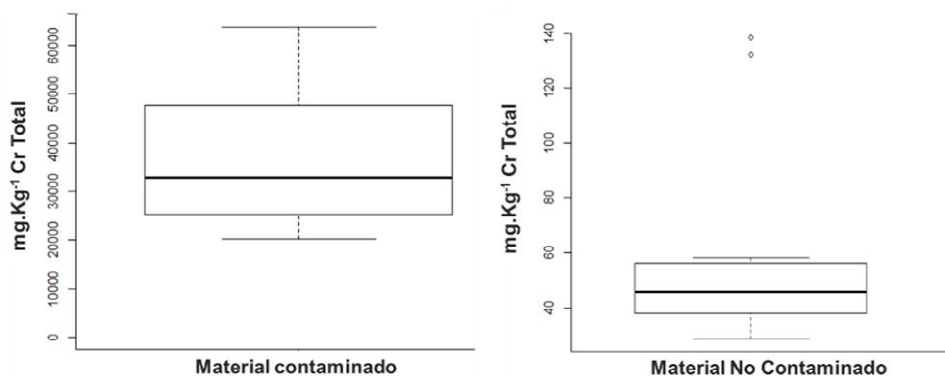


Figura 1. Contenido de cromo total (mg Kg⁻¹) para materiales contaminados y no contaminados de la Localidad de Nonogasta, La Rioja.

En términos generales, el parámetro Matiz (H) y la Luminosidad (V) fueron los parámetros más importantes como predictores del contenido de cromo de los distintos materiales (Figura 1). La intensidad del color (C) no presentó coeficientes de determinación significativos con la abundancia de cromo. Así, las muestras contaminadas se asociaron significativamente con los parámetros H -Yellow- (R^2 : 0.42 lineal; 0.61 exponencial) y con V (R^2 : 0.35 lineal). Cuando el análisis incluyó el CO, pH y CE, el coeficiente de determinación se incrementó a 0.68 y 0.49, respectivamente. Para las muestras no contaminadas, se encontraron asociaciones significativas con el H (Yellow-Red) (R^2 : 0.34 lineal; 0.39 exponencial) aumentado a 0.67 cuando se incluyeron las variables químicas. El parámetro V asociado al CO, pH y CE presentó un R^2 de 0.57.

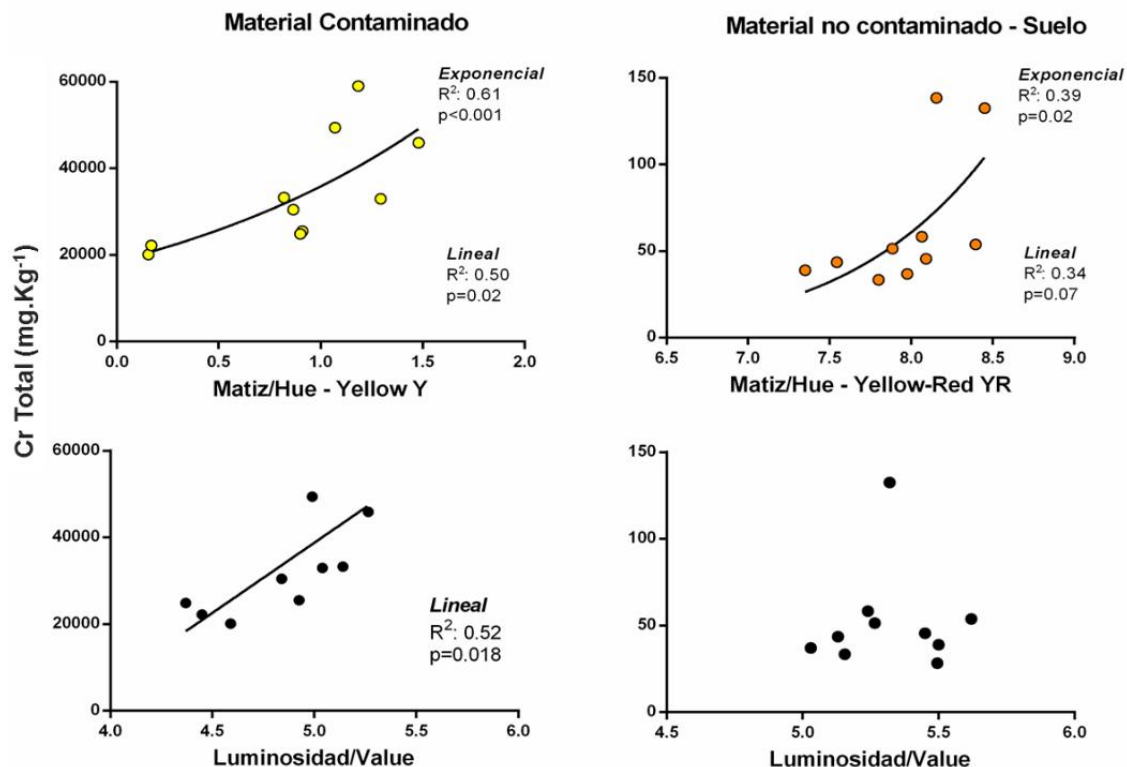


Figura 2. Asociación entre parámetros de color Munsell (Matiz y Luminosidad) y el contenido de cromo total (mg Kg⁻¹) para materiales contaminados y no contaminados de la Localidad de Nonogasta, La Rioja.

Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo muestran una fuerte asociación entre los parámetros de color de Munsell y el contenido de Cromo, permitiendo avanzar en la exploración de estas metodologías para la estimación y monitoreo de metales pesados en suelos afectados por contaminación. De la misma forma que lo encontrado por Bavaresco et al. (2017), el cromo se asoció con la materia orgánica y el pH aumentado el coeficiente de determinación cuando se incluyeron estas variables principalmente en los suelos no contaminados. Estudios adicionales se están realizando para evaluar el efecto de los óxidos y los carbonatos en la eficiencia de predicción del cromo por métodos de reflectancia difusa.

Bibliografía

- Bavaresco, J., Fink, J.R, Rodrigues, M.L.K, Gianello, C., Barrón, V. y Torrent, J., 2017. Chromium adsorption in different mineralogical fractions from subtropical soils. *Pedosphere*. 27(1): 106–111.
- Dean, W. E., 1974. Determination of Carbonate and Organic Matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods. *J. Sedim. Petrol.* 1974, 242-248.
- McBratney, A., Minasny, B. y Viscarra-Rossel, R., 2006. Spectral soil analysis and inference systems: a powerful combination for solving the soil data crisis. *Geoderma*. 136: 272–278.



- Moreira, C.J., Rearte, A., Meizoso, M.E., Sánchez de Ángelis, G., Martínez de Zorzi, V., Aguirre M., Barberena, D., Behrends Kraemer, F.,** 2018. Aportes de un enfoque interdisciplinario para el abordaje de conflictos ambientales en la localidad de Nonogasta, provincia de La Rioja. IX Jornada de Difusión de Actividades de Extensión en la FAUBA "Reflexiones sobre nuestras prácticas en el marco de la extensión universitaria" Facultad de Agronomía UBA, 15 de noviembre de 2018.
- Pareja Serrano, E.,** 2018. La espectroscopía de reflectancia difusa en el espectro VIS-NIR como herramienta para el análisis de las propiedades y variabilidad espacial de un suelo agrícola de albacete. Tesis de Master en Producción, Protección y Mejora Vegetal. Universidad de Córdoba, España.
- Viscarra Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik L.J. y Skjemstad, J.O.,** 2006. Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 131: 59-75.
- Torrent, J. y Barrón, V.,** 1993. Laboratory measurement of soil color: Theory and practice. In *Soil Color*, Ed. Bigham JM and Ciolkosz EJ, pp. 21–34. SSSA. Spec. Publ. 31. SSSA, Madison, WI.



ORIGEN Y COMPOSICIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS SEDIMENTOS DE UNA PLANICIE DE MAREA CUBIERTA POR MATAS MICROBIANAS

ORIGIN AND COMPOSITION OF THE ORGANIC MATTER OF A TIDAL FLAT COVERED BY MICROBIAL MATS

Fernández, Eleonora M.^{1,2}; Spetter, Carla V.^{1,2}; Rezende, Carlos E.³; Franco, Marcos A.L.³; Almeida, Marcelo G.³; Olivera, Barulio C.V.³; Villagrán, Diana¹; Arlenghi, Javier¹; Marcovecchio, Jorge E.^{1,4,5}; Avena, Marcelo⁶.

¹Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca –Argentina; ²Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina; ³Universidade Estadual do Norte Fluminense Centro de Biotecnologia e Biotecnologia Laboratório de Ciências Ambientais Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes - RJ; ⁴Universidad Fasta, Mar del Plata, Argentina; ⁵UTN-FRBB, Bahía Blanca, Argentina; ⁶INQUISUR, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Argentina.

eleonoraf@iado-conicet.gob.ar

Resumen

Las planicies de marea son ambientes altamente productivos y pueden proveer más del 50% de la productividad primaria. El objetivo de este estudio fue evaluar diferentes trazadores naturales ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ y relación C:N) para examinar las posibles fuentes de MO de los sedimentos supramareales de la zona media del estuario de Bahía Blanca donde se desarrollan matas microbianas. Se tomaron muestras de sedimentos sin disturbar en tres sitios, las cuales fueron separadas in situ en dos capas: superficial (S, 0-5 mm de profundidad) y subsuperficial (SS, 5-10 mm de profundidad). La evaluación de los $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ y relación C:N (~ 6,8) indicaron un origen principalmente autóctono de la MO de las planicies de marea de Puerto Rosales asociado a una alta producción primaria y excreción de sustancias poliméricas extracelulares (EPS).

Palabras clave: Isótopos estables, relación C:N, materia orgánica, sedimento.

Introducción

La fuente y dinámica de la materia orgánica (MO) en estuarios y sistemas costeros son de gran importancia ecológica, siendo de particular interés en las planicies de marea donde se llevan a cabo una gran variedad de procesos biogeoquímicos incluyendo deposición, remoción y el reciclado de la MO de origen marino-terrestre y de los nutrientes (DeBusk, 1999). Existen múltiples fuentes de MO en los sedimentos que pueden ser autóctonas o alóctonas, entre las cuales podemos mencionar: detritos orgánicos, aportes fluviales/terrestres, pastos marinos, macroalgas y bacterias bentónicas, microfitobentos (MPB), fitoplancton, aportes antropogénicos, entre otras. La discriminación de la contribución de las diferentes fuentes de MO dentro de las planicies de marea es de especial interés desde punto de vista biogeoquímico para entender su importancia dentro de los ambientes costeros. Los isótopos estables de carbono y nitrógeno y su relación elemental (C:N) han sido ampliamente utilizados como trazadores naturales para identificar las fuentes y destinos de la MO en ambientes estuarios y marino costeros (Cook et al., 2004; Gao et al., 2012).

Las planicies de marea donde se desarrollan matas microbianas y *biofilms* están íntimamente relacionadas con los ciclos biogeoquímicos de los elementos, ya que todos los nutrientes inorgánicos disueltos en agua intersticial pueden circular entre los canales y poros que se forman entre las partículas de sedimento y la matriz formada por las sustancias poliméricas extracelulares (EPS). Los altos niveles de producción primaria asociados a estas comunidades microbianas bentónicas llevan a la acumulación de MO en el sedimento, siendo un importante aporte dentro de la cadena trófica y se ha demostrado que soportan la nutrición de un rango de invertebrados bentónicos y epibentónicos (Al-Maslmani et al 2009). El objetivo de este estudio fue evaluar diferentes trazadores naturales ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ y relación C:N) para examinar las

posibles fuentes de MO en los sedimentos supramareales de la zona media del estuario de Bahía Blanca colonizados por matas microbianas.

Materiales y Métodos

El presente estudio se llevó a cabo en Puerto Rosales (RP) (38° 55' S; 62° 03' W), zona media del estuario de Bahía Blanca (EBB) (Fig. 1). El EBB es un sistema conformado por extensas planicies de marea (~ 1000 m de ancho) de pendiente suave (~ 0.4 °) y compuestas por sedimentos siliciclásticos que varían entre arena fina y limo (Gelós et al. 2004). El área de estudio se caracteriza por un clima seco templado con una temperatura media anual de 15,6 ° C, una precipitación media baja (460,5 mm) y una alta tasa de evaporación (Piccolo y Diez 2004). Grandes áreas de las planicies de mareas (zona supramareal e intermareal alta) están colonizadas por *biofilms* y matas microbianas (Cuadrado et al. 2011; Spetter et al. 2015), así como por el cangrejo *Neohelice granulata* (Iribarne et al. 2003). Se seleccionaron tres sitios de muestreo no vegetados (ST1: 38° 55' 17" S; 62° 03' 42" O; ST2: 38° 55' 13" S; 62° 03' 54" O y ST3: 38° 55' 07" S; 62° 03' 54" O), localizados en la zona supramareal y que son inundados esporádicamente en condiciones de sicigia o en eventos de tormentas. Las muestras de sedimento sin disturbar fueron colectadas durante el período Julio-Septiembre de 2013 (Invierno 2013), de manera quincenal alrededor del mediodía y en marea baja. Para su extracción se emplearon *corers* de PVC (35 mm diámetro interno; 120 mm long). *In situ*, las muestras de sedimento fueron separadas en dos capas: superficial (S, 0-5 mm de profundidad) y subsuperficial (SS, 5-10 mm de profundidad). Las muestras de sedimento para la determinación de la concentración isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$, y la composición elemental de carbono orgánico (Corg) y nitrógeno total (NT) fueron tratadas y analizadas siguiendo a Meyers (1994) y Kennedy et al. (2005); empleando un analizador elemental orgánico Flash 2000 y por medio de espectrometría de masas de relaciones isotópicas (Isotopic Ratio Mass Spectrometer, IRMS). Todos los datos isotópicos fueron expresados con la notación delta convencional (‰): $\delta = [(R_{\text{muestra}}/R_{\text{referencia}}) - 1] \times 1000$; donde: $R_{\text{muestra}} = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ ó ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$, y $R_{\text{referencia}} = \text{Pee Dee Belemnite (PDB)}$ para $\delta^{13}\text{C}$ y N_2 atmosférico para $\delta^{15}\text{N}$. Las diferencias entre los sitios y las capas de sedimento fueron evaluadas mediante una anova doble combinando los datos para el periodo de estudio completo.

Resultados

Los porcentajes de Corg fueron relativamente bajos para los tres sitios variando entre 0,10 y 1,07% (Fig. 2a). En ST1 y ST2 el Corg presentó una distribución más variable con valores máximos observados el 11/09/2013 (0,70%) y el 16/07/2013 (0,48%) para ST1 y ST2 respectivamente. En ST3 el contenido de Corg fue mayor en la capa S y se mantuvo prácticamente constante durante el periodo estudiado. Un comportamiento similar fue observado en el contenido de NT, siendo menor en ST1 y ST2 con rangos de valores entre 0,02 a 0,06%, mientras que en ST3 los valores variaron entre 0,10 y 0,15% (Fig. 2b). Las relaciones C:N fueron elevadas y se mantuvieron prácticamente constantes en profundidad para los tres sitios, con valores que variaron entre 6,3 y 11,3 (Fig. 2c). Considerando todo el periodo estudiado, se observaron diferencias significativas entre los sitios analizados en el contenido de Corg y NT ($p = 0,038$ y $p = 0,013$, respectivamente), donde ST3 difiere de ST1 y ST2. Además, se hallaron diferencias significativas entre las capas S y SS para las mismas variables ($p < 0,0001$), siendo mayores en la capa S. Sin embargo, no se hallaron diferencias significativas ni entre sitios ($p = 0,81$) ni entre las capas de sedimento ($p = 0,19$) para la relación C:N. La composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ de la MO de los sedimentos mostró una variación diferente para cada sitio y para cada capa. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaron entre -17,3 y -21,4‰, -16,6 y -19,5‰ y -15,8 y -18,4‰ para ST1, ST2 y ST3, respectivamente. Se hallaron diferencias significativas en el $\delta^{13}\text{C}$ entre los sitios analizados ($p < 0,0001$) y entre las capas S y SS ($p < 0,0001$). Por otro lado, los valores de $\delta^{15}\text{N}$ presentaron rangos que variaron entre ND y 8,87 ‰, 7,16 y 9,79‰ y 7,48 y 7,99‰ para ST1, ST2 y ST3, respectivamente. A diferencia del $\delta^{13}\text{C}$, el $\delta^{15}\text{N}$ fue siempre superior en la capa S en ST3. Se hallaron diferencias significativas entre sitios en el $\delta^{15}\text{N}$, donde ST1 difiere de ST3 ($p = 0,006$), mientras que no se observaron diferencias entre las capas S y SS ($p = 0,21$). En la figura 3a se muestra la relación Corg vs NT para la planicie de PR considerando los datos de los tres sitios durante todo el periodo estudiado. La pendiente de la regresión ($y = 6,78x + 0,05$) sugiere un origen autóctono de la MO de los sedimentos dada su cercanía al valor de Redfield (5,7). Con el fin de inferir las posibles fuentes de MO de los sedimentos supramareales de PR, en

la figura 3b se muestra la relación entre el $\delta^{13}\text{C}$ y el $\delta^{15}\text{N}$ para los tres sitios de estudio seleccionados y los valores reportados en la bibliográfica para las diferentes fuentes de MO.



Figura 1: Estuario de Bahía Blanca y ubicación de Puerto Rosales. Se indican los tres sitios de muestreo ST1, ST2 y ST3.

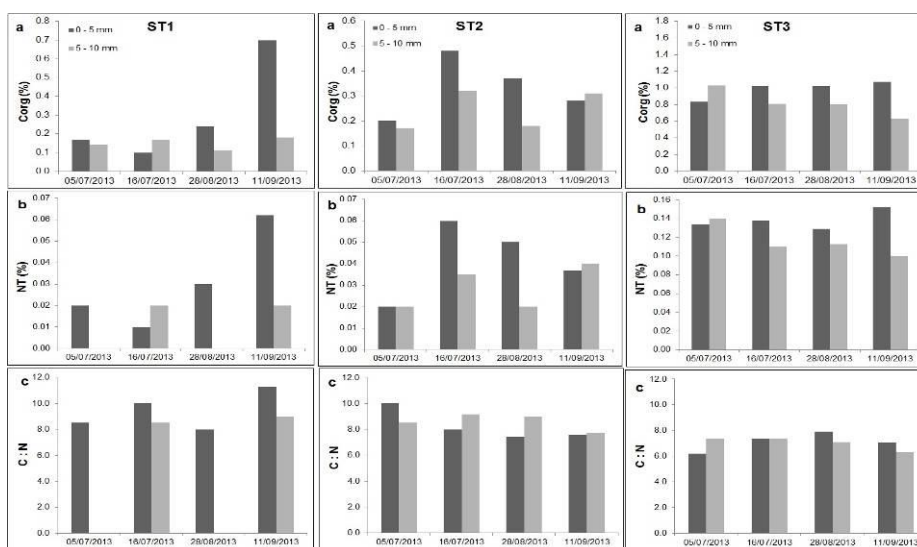


Figura 2: Variación del contenido de carbono orgánico (Corg): a; nitrógeno total (NT): b y la relación carbono orgánico:nitrógeno total (C:N; p/p): c, en los tres sitios durante el periodo estudiado.

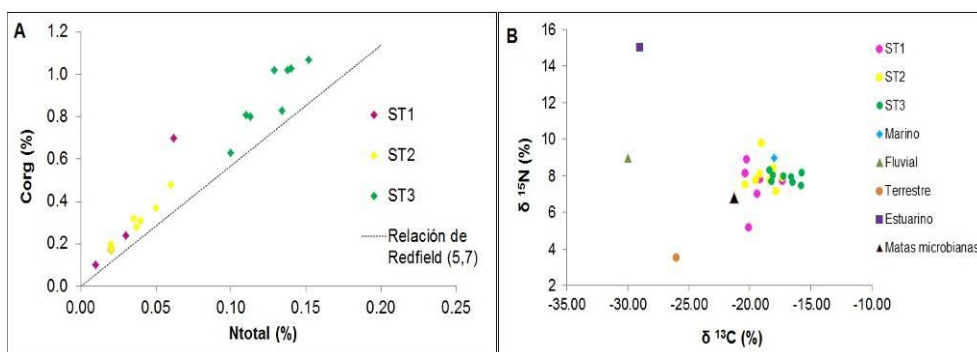


Figura 3: a) Porcentaje de carbono orgánico (Corg) vs porcentaje de nitrógeno total (NT) para los sedimentos de la planicie de marea de Puerto Rosales. b) Biplot $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ de los sedimentos supramareales de Puerto Rosales y posibles fuentes de materia orgánica (Los valores de referencia representados fueron tomados de Middelburg y Nieuwenhuize, 1998; Graham et al., 2001 y Al-Maslamani et al., 2009)



Conclusiones

Este trabajo representa la primera evaluación espacio-temporal de la composición isotópica y elemental de carbono orgánico y nitrógeno total en planicies de marea colonizadas por matas microbianas dentro del EBB. Los porcentajes de Corg y NT y las relaciones C:N halladas en este estudio fueron similares a las encontradas en otras áreas donde se desarrollan matas microbianas y *biofilms* y a los reportados para otros ambientes estuarinos. Los valores promedios de la relación C:N estuvieron por encima del valor de la relación de Redfield de 5,7 (p/p), sugiriendo un importante aporte de carbono extracelular a la planicie de marea de PR. Los resultados además indicaron que la MO de los sedimentos supramareales de PR es de origen autóctono con un importante aporte de origen marino por parte del fitoplancton que alcanza los sedimentos del fondo y una baja contribución de origen terrestre y por lo tanto, la planicie se comporta como una fuente sustancial de carbono orgánico para los microorganismos superiores. La alta variabilidad observada en el $\delta^{15}\text{N}$ fue asociada al aporte de NH_4^+ proveniente de la descarga cloacal con valores $> 7\text{‰}$ (Carlier et al., 2008).

Bibliografía

- Al-Maslamani I, Le Vay L, Kenned H.**, 2009. Feeding on intertidal microbial mats by postlarval tiger shrimp, *Penaeus semisulcatus* De Haan. *Mar Biol* 156: 2001–2009.
- Cook PLM, Revill AT, Clementson LA, Volkman JK.**, 2004. Carbon and nitrogen cycling on intertidal mudflats of a temperate Australian estuary. III. Sources of organic matter. *Mar Ecol Prog Ser* 280: 55-72.
- Carlier A, Riera P, Amouroux JM, Bodiou JY, Desmalades M, Grémare A.**, 2008. Food web structure of two Mediterranean lagoons under varying degree of eutrophication. *Journal of Sea Research* 60: 264-275.
- Cuadrado DG, Carmona NB, Bournod CN.**, 2011. Biostabilization of sediments by microbial mats in a temperate siliciclastic tidal flat, Bahía Blanca estuary (Argentina). *Sed Geol* 237: 95-101.
- DeBusk WF.**, 1999. Nitrogen Cycling in Wetlands. Soil and Water Science Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Science (IFAS), University of Florida. <<http://edis.ifas.ufl.edu>>.
- Gao X, Yang Y, Wang C.**, 2012. Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures. *Marine Pollution Bulletin* 64: 1148-1155.
- Gelós EM, Marcos AO, Espagnuolo JO, Schilizi RA.**, 2004. Textura y minerología de sedimentos. En: Piccolo MC, Hoffmeyer MS (eds) *Ecosistema del Estuario de Bahía Blanca*, Instituto Argentino de Oceanografía, Bahía Blanca, Argentina, pp 43-50
- Graham MC, Eaves MA, Farmer JG, Dobson J, Fallick AE.**, 2001. A Study of Carbon and Nitrogen Stable Isotope and Elemental Ratios as Potential Indicators of Source and Fate of Organic Matter in Sediments of the Forth Estuary, Scotland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 52: 375-380.
- Iribarne, O., Martinetto, P., Schwindt, E., Botto, F., Bortolus, A., & Borboroglu, P. G.**, 2003. Evidences of habitat displacement between two common soft-bottom SW Atlantic intertidal crabs. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 296, 167–182.
- Kennedy, P., Kennedy, H., Papadimitriou, S.**, 2005. The effect of acidification on the determination of organic carbon, total nitrogen and their stable isotopic composition in algae and marine sediment. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19, 1063 - 1068.
- Meyers, P.**, 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* 114, 289 -302.
- Middelburg JJ, Nieuwenhuize J.**, 1998. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. *Marine Chemistry* 60: 217–225
- Piccolo MC and Diez PG.**, 2004. Meteorología del Puerto Coronel Rosales. In: Piccolo MC, Hoffmeyer M (eds) *Ecosistema del Estuario de Bahía Blanca*, 3rd edn. Edicions, Bahía Blanca, pp 87-91.
- Redfield AC, Ketchum BH, Richards FA.**, 1963. The influence of organisms on the composition of sea-water. In: Hill MN (ed) *The Sea* 2, Interscience, pp 26-77.
- Spetter CV, Buzzi NS, Fernández EM, Cuadrado DG, Marcovecchio JE.**, 2015a. Assessment of the physicochemical conditions sediments in a polluted tidal flat colonized by microbial mats in Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Marine Pollution Bulletin* 91 (2): 491-505.



CONTROL GEOLÓGICO SOBRE LA ACUMULACIÓN DEL ^{222}Rn COMO FUNCIÓN DE ENTRADA PARA SISTEMAS HIDROLÓGICOS EN UN ACUÍFERO LOESSICO DE ARGENTINA

GEOLOGICAL CONTROL ON ^{222}Rn ACCUMULATION AS INPUT FUNCTION FOR HYDROLOGICAL SYSTEMS ON A LOESSIC AQUIFER, ARGENTINA

Vital, Melanie^{1,2}; Martínez, Daniel^{1,2}; Grondona, Sebastian^{1,2}; Quiroz Londoño, Mauricio^{1,2}; Morvan, Gilles³; Donna, Flavia^{1,2}; Daval, Damien³

¹ Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario, UNMDP – CICPBA, ² Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, UNMDP – CONICET, ³ Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (Francia).

Ingagr.melanie.vital@gmail.com

Resumen

Este trabajo analiza las concentraciones de ^{222}Rn en el acuífero Pampeano en el sudeste bonaerense, y su relación con las características hidrogeológicas del área de estudio. Se tomaron muestras de agua para la determinación de isótopos estables y ^{222}Rn y sedimentos en piezómetros multinivel en diferentes localidades. La identificación de minerales portadores de uranio se realizó con microscopio electrónico de barrido, determinándose la presencia de zircon y monacita. El ^{222}Rn se determinó con un detector RAD7, observándose un rango de actividades de 3.7 a 14 Bq/l. Se reconoció una dependencia del ^{222}Rn con la profundidad y la proximidad del basamento Precámbrico. La actividad de ^{222}Rn aumenta linealmente a razón de $0.08 \text{ Bq.l}^{-1}.\text{m}^{-1}$, pero a igual profundidad los valores en pozos cercanos al basamento Precámbrico triplican a los de los pozos que poseen basamento Paleozoico.

Palabras claves: Radón, geoquímica isotópica, acuífero Pampeano.

Introducción

El estudio del flujo del agua subterránea es necesario para una mejor gestión de los recursos hídricos, y su interacción con el agua superficial es importante para calcular los balances hídricos y determinar los límites sostenibles de explotación (Rosenberry and Winter, 2009). Las mediciones de los caudales de descarga de agua subterránea proporcionan información sobre las rutas de flujo y los tiempos de residencia (Dimova et al., 2013; Petermann et al., 2018). La contribución del agua subterránea a los cursos superficiales se puede estudiar con diferentes aproximaciones, desde las puramente hidrológicas, basadas en curvas de recesión de caudal, hasta aquellas que hacen uso de diferentes trazadores. Dentro de este último grupo, un importante trazador lo constituye el gas noble radón ^{222}Rn (Cook et al., 2006), que tiene tiempo de semidesintegración de 3,8 días. Cuando el agua subterránea descarga hacia las aguas superficiales, las concentraciones de radón disminuyen debido al decaimiento radioactivo y al intercambio de gases con la atmósfera. En Argentina se han realizado estudios para determinar la descarga de agua subterránea en los cursos de la Llanura Pampeana utilizando la determinación de ^{222}Rn (Becher Quinodoz et al., 2017, Martínez et al., 2018, Echegoyen et al., 2018).

El uranio ^{238}U es el principal precursor del radón en la corteza terrestre y está presente en la mayoría de las rocas que constituyen los acuíferos, pero en concentraciones muy variables, según la litología, siendo las rocas ígneas graníticas las que están fuertemente enriquecidas en uranio (Cothorn 1987). En la zona de estudio se desarrolla un acuífero freático de composición loessica, conocido como Pampeano que posee dos basamentos hidrogeológicos según el área considerada: las rocas ígneo-metamórficas del Complejo Buenos Aires, de edad precámbrica o bien las rocas ortocuarcíticas de la Formación Balcarce, de edad Paleozoica. El objetivo del presente trabajo es analizar la existencia de una relación entre las concentraciones de ^{222}Rn y las características hidrogeológicas del área de estudio, considerando tanto la mineralogía del acuífero como el basamento del mismo.

Materiales y métodos

El muestreo se realizó en pozos específicamente diseñados y distribuidos en diferentes ubicaciones en el área de estudio (Fig. 1). En los sitios denominados Lobería (LO), San Manuel (SM), Balcarce (BAL), Universidad (UNI) y Miramar (MI) se encuentran piezómetros ubicados a diferentes profundidades, mientras que en los sitios de Acantilados (AC) y Moro Viejo (MV) son pozos individuales. En todos los casos se tomaron muestras de agua para determinación de isótopos estables (^{18}O y ^2H) y ^{222}Rn , utilizando una bomba sumergible eléctrica de baja velocidad de flujo, recolectando la muestra cuando la temperatura, conductividad eléctrica (CE) y el pH se estabilizaron. Muestras de sedimento del acuífero (loess) se recolectaron durante la perforación, a diferentes profundidades en pozos ubicados en los puntos de muestreo de Miramar y Universidad, realizándose una separación en función del tamaño de grano. Se usó un microscopio electrónico de barrido (TESCAN modelo Vega 2) equipado con un espectrofotómetro de energía dispersiva (Pegasus XM4) para los microanálisis de rayos X para identificar los minerales que contienen uranio en las muestras de sedimentos en el LHyGES (Estrasburgo, Francia). Los valores de los parámetros químicos y las mediciones de los isótopos se realizaron en el Laboratorio de Hidrogeología en la Universidad Nacional de Mar del Plata. Los isótopos estables del agua se midieron mediante espectroscopia láser con equipos de Los Gatos Research DLT-100 y LWUA-45-EP. Los valores se expresan en desviación isotópica δ en, en relación con el VSMOW, y el error analítico es 0,2 ‰ para ^{18}O y 1 ‰ para ^2H . La composición de las aguas de las precipitaciones en el área se obtuvo a partir de los medidores localizados en los sitios de los puntos de muestreo en Balcarce (LBC) Miramar (LMI) y la Universidad de Mar del Plata (LUN), y en el caso de Miramar fue obtenido previamente por Calvi et al. (2018). La actividad de ^{222}Rn se midió con un equipo RAD7; Marca Durrige en el laboratorio de Hidrogeología, mediante el accesorio RAD H_2O , utilizando la programación preestablecida para muestras de 250 ml.

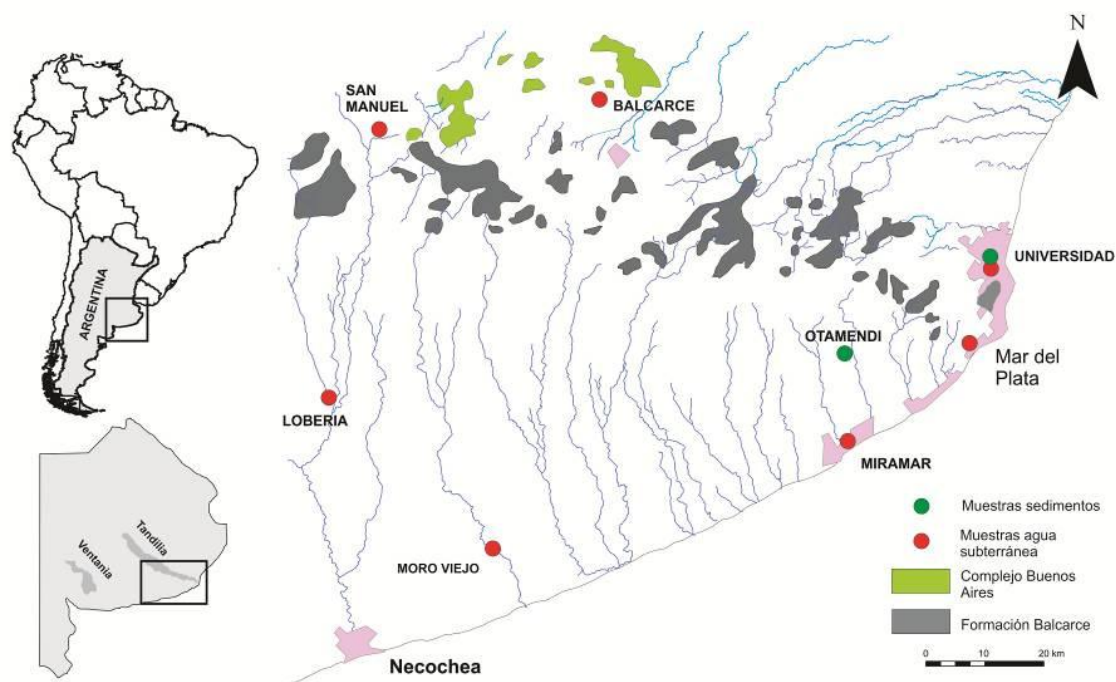


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo

Resultados

Los estudios mineralógicos por SEM/EDAX permitieron identificar la presencia de zircon, monacita y apatita en todas las muestras recolectadas en los pozos de UNI, sin diferencias en cuanto a la profundidad. En el pozo de MI, estos minerales se encuentran principalmente en la fracción de tamaño de limo en todas las profundidades.

Los valores de isótopos estables de las muestras de agua se disponen a lo largo de la línea meteórica local, determinada por Quiroz Londoño et al. (2015) como $\delta^2\text{H} = 8,9 \cdot \delta^{18}\text{O} + 13,15$, solo una muestra está más enriquecida isotópicamente, correspondiente al pozo menos profundo (10 m de profundidad total) en la ubicación BAL, y probablemente por cierta evaporación antes de la infiltración. Los valores de CE de las muestras, como un proxy de salinidad, mostraron valores bajos en general, pero más específicamente en los pozos de BAL, donde se obtuvieron mediciones muy homogéneas de alrededor de 760 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para las tres profundidades diferentes. Los otros puntos de muestreo mostraron valores de CE entre 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, perteneciendo los valores más altos a las muestras de UNI, probablemente como consecuencia de algún mínimo grado de impacto de los procesos de intrusión de agua de mar que afectaron a la ciudad en el pasado (Martínez y Bocanegra, 2002).

Las mediciones de ^{222}Rn dieron como resultado un conjunto de datos donde la actividad inicial (A_0) varía desde un mínimo cercano a 3 Bq/l hasta un máximo de aproximadamente 15 Bq/l. Estos valores están en el rango de valores encontrados en el mismo tipo de sedimentos en otras regiones de Argentina, como en la provincia de Córdoba (Becher Quinodoz et al, 2017) en el orden de 9 Bq/l. En general, se pueden diferenciar dos grupos de muestras: por un lado, los pozos ubicados en el área de afloramiento del Complejo Buenos Aires de edad Precámbrica, que incluye los sitios BAL, donde la perforación más profunda toca las rocas graníticas de dicho complejo, y SM, donde hay afloramientos de este basamento a menos de 5 km al oeste y al sur de los piezómetros. Por otro lado, se pueden agrupar el resto de los sitios, donde el acuífero tiene como basamento a la Formación Balcarce. En comparación, el primer grupo posee valores más altos de A_0 , de alrededor de 9 Bq/l. Una posible explicación es la proximidad del basamento Complejo Buenos Aires y su litología, parcialmente granitoide, que permitiría una mayor contribución de los elementos primarios del ^{222}Rn . Se analizaron resultados similares en Cook et al. (2006), donde se observa que los valores aumentan en aquellos sectores donde el acuífero tiene una composición granítica.

El gráfico de la Figura 2 representa las relaciones entre las actividades ^{222}Rn y la profundidad total del pozo, pudiéndose observar la diferencia entre las actividades de radón de los pozos cercanos al basamento compuesto por rocas del Complejo Buenos Aires (que se llamará Tipo A) y el resto de los pozos, que tienen como basamento a la Formación Balcarce y profundidades superiores a 100 m (que se denominará Tipo B). Los pozos cercanos al Complejo Buenos Aires tienen una actividad de ^{222}Rn relativamente alta y constante, entre 9 Bq/l y 13 Bq/l. Esas actividades son al menos dos veces superiores a las observadas para pozos de la misma profundidad en áreas con este basamento más profundo. Es importante observar que ambos grupos de muestras siguen una tendencia lineal similar, al aumentar la actividad de ^{222}Rn con el aumento en la profundidad total del pozo. Esta actividad puede aumentar en las aguas subterráneas debido a un mayor tiempo de residencia que permite incorporar más gas disuelto al tener más tiempo de circulación en el acuífero. En ese sentido, las correlaciones lineales observadas apoyan este concepto, teniendo en cuenta la distribución mencionada de los contornos del tiempo de viaje en un acuífero freático, que fue validado para el acuífero Pampeano por Martínez et al. (2016). Una conclusión similar que relaciona ^{222}Rn con la profundidad fue observada por Brutsaert et al. (1981).

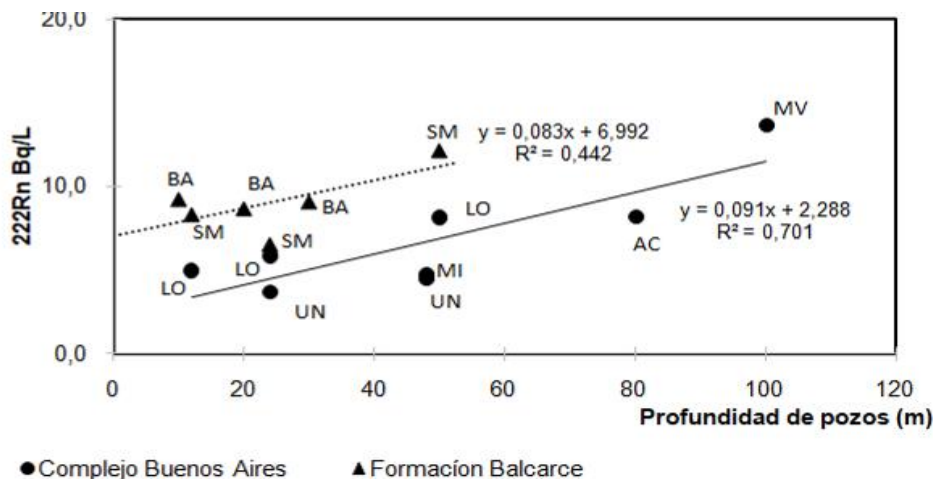


Figura 2. Actividad de ^{222}Rn en aguas de pozos en el acuífero Pampeano del sudeste bonaerense.



Conclusiones

El ^{222}Rn presenta un rango de actividad de entre 3 y 14 Bq/l en el acuífero Pampeano en el sudeste de la provincia de Buenos Aires, siendo una posible causa de esta variabilidad la distancia a las rocas del Complejo Buenos Aires y al tiempo de residencia diferente de cada muestra, que en este acuífero freático está relacionada con la profundidad de muestreo. Las muestras de agua mostraron una tendencia lineal de aumento de la actividad de ^{222}Rn en función de la profundidad del pozo de aproximadamente $0.08 \text{ Bq.l}^{-1}.\text{m}^{-1}$, pero se pudieron diferenciar dos alineamientos con diferente ordenada al origen. Un grupo (tipo A) es el que se toma en pozos que están cerca de las rocas del Complejo Buenos Aires, que tienen un valor de ordenada al origen de alrededor de 6.6 Bq/l. Por otro lado, las muestras de los pozos en los sitios donde las rocas de la Formación Balcarce forman el basamento hidrogeológico tienen una ordenada de alrededor de 2.2 Bq/l.

Los minerales de uranio determinados: zircon y monacita, pueden ser las fuentes de radón en el agua subterránea del acuífero Pampeano y se encuentran distribuidos homogéneamente en los sedimentos a profundidades de 10 a 50 m, principalmente en la fracción de tamaño limo. Estos minerales identificados en el loess más el tiempo de residencia del agua subterránea hacen que el radón aumente con la profundidad, pero la proximidad del basamento precámbrico es lo que le otorga al agua subterránea un alto valor inicial.

Bibliografía

- Becher Quinodoz, F., Blarasin, M., Panarello, H. and Ducos, E.** 2017. Assessing interactions between groundwater and surface water in a Pampean stream. *Hydrology Research*, 48(4), pp.1045-1057.
- Bécher Quinodoz, F., Blarasin, M y Panarello, Héctor.** 2015. Modelado geoquímico e isotópico de las relaciones agua superficial-subterránea en la planicie arenosa del sur de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 72 (4): 506 – 518.
- Brutsaert, W.F., Norton, S.A., Hess, C.T. and Williams, J.S.,** 1981. Geologic and hydrologic factors controlling radon 222 in ground water in Maine. *Groundwater*, 19(4), pp.407-417.
- Calvi, C., Dapeña, C., Martínez, D.E. and Londoño, O.M.Q.,** 2018. Relationship between electrical conductivity, NO_3^- of water and NO_3^- content in different streamflow stages. *Environmental Earth Sciences*, 77(6), p.248.
- Cook, P., Lamontagne, S., Berhane, D., y Clark, J.** 2006. Quantifying groundwater discharge to Cockburn River, southeastern Australia, using dissolved gas tracers ^{222}Rn and SF_6 . *Water Resources Research*, 1-12
- Cothorn C. Richard.** 1987. *Environmental Radon* Ed. Springer. 1ª ed
- Echegoyen, C., Lecomte, K., Campodonico, V., Yaciuk, P., Jobbágy, E., Heider, G., y Pasquini, A.** 2018. Uso de Radón-222 para determinar el flujo de agua en una laguna freática de la llanura medanosa de San Luis. XIV Congreso Latinoamericano de Hidrogeología, X Congreso Argentino de Hidrogeología. Química, Calidad y Contaminación del Agua Volumen I: 95-102
- Dimova, N. T., & Burnett, W. C.** 2011. Evaluation of groundwater discharge into small lakes based on the temporal distribution of radon-222. *Limnology and Oceanography*, 56(2), 486-494.
- Martínez, D. and Bocanegra, E.** 2002. Hydrogeochemistry and cation-exchange processes in the coastal aquifer of Mar Del Plata, Argentina. *Hydrogeology Journal*, 10(3): 393-408.
- Martínez, D., Quiroz, M., Grondona, S., Calvi, C., Dapeña, C.** 2018. Aporte de agua subterránea en arroyos pampeanos: trazadores ambientales en los arroyos Vivoratá y la Ballenera. XIV Congreso Latinoamericano de Hidrogeología, X Congreso Argentino de Hidrogeología. Química, Calidad y Contaminación del Agua Volumen I:21-28
- Petermann, E., Gibson, J. J., Knöller, K., Pannier, T., Weib, H., y Schubert, M.** 2018. Determination of groundwater discharge rates and water residence time of groundwater-fed lakes by stable isotopes of water (^{18}O , ^2H) and radon (^{222}Rn) mass balances. *Hydrological Processes*, 32(6), 805-816.
- Rosenberry, D. O., Winter, T. C.** 2009. Hydrologic processes and the water budget: Chapter 2.
- Quiroz Londoño, O.M., Martínez, D.E., Massone, H.E., Londoño, L.A. and Dapeña, C.** 2015. Spatial distribution of electrical conductivity and stable isotopes in groundwater in large catchments: a geostatistical approach in the Quequén Grande River catchment, Argentina. *Isotopes in environmental and health studies*, 51(3), pp.411-425.



VARIACIONES DE LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL C EN AGUA DEBIDA A GASES DISUELTOS PROVENIENTES DE DISTINTOS PERFILES DE CO₂ DEL SUELO, EN UN SECTOR DE LA CUENCA DEL ARROYO EL CURA, ENTRE RÍOS

C ISOTOPE COMPOSITION CHANGES IN WATER DUE TO DISSOLVED GASES FROM DIFFERENT SOIL CO₂ PROFILES, IN A SECTOR OF THE EL CURA STREAM BASIN, ENTRE RÍOS

Romina Sancí¹, Héctor O. Panarello²

¹ Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires (IGEBA),
Intendente Güiraldes 2160, Pabellón II, Piso 1, Ciudad Universitaria (C1428EGA), CABA,
Argentina, ² Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), Intendente Güiraldes
2160, Pabellón INGEIS, Ciudad Universitaria, CABA, Argentina, (C1428EGA).

rominasanci@gmail.com

Resumen

La cuantificación de las relaciones entre isótopos estables del carbono (¹³C/¹²C) en distintos compuestos permite identificar los procesos biogeoquímicos que intervienen en la dinámica del carbono de subsuelo. Los resultados de la aplicación de esta técnica en muestras de plantas, CO₂ gaseoso, materia orgánica y carbonatos del suelo, así como sobre carbono orgánico e inorgánico disueltos (COD, CID) del acuífero libre en un sector de la cuenca del arroyo El Cura (Gualeguaychú, Entre Ríos) mostraron que en profundidad, el δ¹³C-CO₂ edáfico que influye en el δ¹³C-DIC, no solo depende del valor de la respiración del tipo de vegetación, sino también del proceso de biodegradación de la materia orgánica del subsuelo, principalmente cuando procede en condiciones aeróbicas y anaeróbicas. Para ello, se realizaron análisis químicos e isotópicos de todas las matrices, discriminando la influencia de cada una de ellas en el ciclo biogeoquímico del CO₂, en un contexto geológico-geomorfológico-edáfico identificado previamente.

Palabras clave: *Isótopos del C, Gases disueltos, CO₂ del suelo.*

Introducción

Los suelos dominados por degradación aeróbica de materia orgánica presentan en profundidad un claro aumento de isótopos pesados del carbono (¹³C) en la materia orgánica remanente debido a la liberación preferencial de ¹²C durante la mineralización aeróbica. En suelos desarrollados bajo condiciones anóxicas, la tasa de degradación es mucho más lenta (menores efectos cinéticos) presentando en profundidad, perfiles de isótopos de carbono más o menos uniformes, con valores más enriquecidos en ¹³C de las sustancias orgánicas remanentes, pero sin incrementos tan pronunciados como en suelos aeróbicos. El CO₂ resultante de esta mineralización también acompaña estos procesos, registrando improntas isotópicas características.

Los valores de la δ¹³C del carbono inorgánico disuelto (CID) dependen tanto de los valores de δ¹³C-CO₂ edáfico en la zona de recarga de un acuífero (que obedece a su vez al tipo de vegetación existente), como el proveniente de la disolución de carbonatos sólidos durante el tránsito del agua por las zonas no saturada y saturada, que también introduce ¹²C y ¹³C.

En zonas con niveles de agua subterránea someros, el δ¹³C del carbonato de la zona no saturada está representado por el carbonato pedogenético, el cual a su vez refleja la composición isotópica del CO₂ del suelo. Las plantas con diferentes vías fotosintéticas como C3 y C4 presentan claras diferencias en las composiciones isotópicas de δ¹³C (-26,5 ‰ y -12 ‰ en promedio respectivamente), por lo tanto, la identificación de su origen en estos estudios, es de suma importancia.

En síntesis, el δ¹³C-CO₂ del suelo no solo presenta variaciones de acuerdo al tipo de comunidad de vegetación local, sino que también responde a las condiciones de la degradación de la materia



orgánica que proviene de esas plantas. Para comprender la variabilidad de $\delta^{13}\text{C}$ -DIC en el agua, estudiamos todas las matrices involucradas (gases, materia orgánica, carbonatos, agua) en los procesos biogeoquímicos donde participan isótopos de carbono en subsuelo. Para este propósito, se eligió un sector de la cuenca sin influencia antrópica, con desarrollo de suelos bajo distintas condiciones redox y presencia de un acuífero libre somero. El área está ubicada aguas arriba del sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos, donde se desarrollaron varios estudios.

Área de estudio

La cuenca de drenaje del arroyo El Cura se ubica al sur de la ciudad de Gualeguaychú, Entre Ríos (Fig. 1). Se desarrolla sobre una planicie loésica (PL), y otra planicie aluvial (PA) menos extendida (Boujon y Sanci, 2014). La red de drenaje tiene diseño dendrítico, y sus cursos son de carácter permanente. En la PL, los suelos son generalmente bien drenados, profundos, y con buen desarrollo pedogenético. Dominan los Argiudoles vérticos con un potente epipedón mólico y un grueso horizonte argílico bien estructurado por debajo. Presenta una secuencia del tipo: A1 A2 BA Bt1 Bt2 BCK Ck con un horizonte A bien provisto de materia orgánica (3,5 %) de color pardo oscuro (10YR 3/3), textura franco-arcillo-limosa y estructura en bloques subangulares. Los horizontes B argílicos tienen una textura franco-arcillo-limosa y estructura prismática, con cutanes de iluviación de arcillas (argilanes) y caras de fricción ("slickensides"). Tienen abundantes concreciones o nódulos de carbonato de calcio. Por el contrario, en la PA se encuentran suelos de poco desarrollo, pobremente drenados bajo un régimen ácuico bien marcado. Presentan perfiles simples y evidencias de repetido y continuo "rejuvenecimiento". Dominan los Endoacoles típicos. El perfil es del tipo: A-AC-C con un horizonte A oscuro moderadamente bien provisto de materia orgánica y concentraciones difusas de carbonato de calcio. Exhiben también rasgos de hidromorfismo a partir del horizonte subsuperficial con moteados y concreciones ferromangánicas.

Metodología

El trabajo de campo para extracción de muestras se realizó durante 2014, y los análisis posteriores se efectuaron en laboratorios de INGEIS e IGEBAs. Se muestrearon plantas actuales (especies dominantes) tanto en la PL como en la PA. Se seleccionaron preferentemente las hojas, las cuales fueron procesadas para la medición de la relación isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. El procedimiento implicó una limpieza a partir de baños de ultrasonido con agua bidestilada, secado de la planta en un horno por 24 hs a $T < 60^\circ\text{C}$, y posterior molienda. El porcentaje de materia orgánica en suelo y de carbonatos en muestra total de suelos-sedimentos se determinó por el método de pérdida de peso por ignición (LOI). El CO_2 del suelo se midió a través de una sonda subsuperficial acoplada a un medidor portátil Madur GA21 Plus.

Por otro lado, se determinaron las profundidades del agua subterránea con una sonda de nivel de 100 m de longitud y sensor de fondo. Los niveles estáticos fueron referenciados a partir de la hoja topográfica Gualaguaychú, a escala 1:50.000. La profundidad de los freáticos es somera, ubicándose todos en el acuífero freático, localmente denominado acuífero Pampeano. En esta parte de la cuenca, la dirección dominante del flujo subterráneo es del SO al NE, en coincidencia con la pendiente topográfica regional (Boujon, 2014). La concentración de calcio, magnesio, sodio y potasio fue medida por espectrometría de absorción atómica (Buck Scientific 200A), la de sulfato por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (BAIRD-ICP 2070), cloruros por titulación con nitrato de plata, y carbonatos/bicarbonatos por titulación dentro de las 24 hs. con ácido sulfúrico. Temperatura, pH, y conductividad eléctrica se midieron en campo.

El CO_2 extraído con sonda y el DIC se precipitaron en el campo como BaCO_3 usando BaCl_2 en medio alcalino. Los precipitados se sometieron a un tratamiento térmico (350°C) en vacío para eliminar las interferencias de materia orgánica y luego se introdujeron directamente en el sistema de extracción. La medición de la relación isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ se realizó por espectrometría de masas a partir del CO_2 liberado por ataque con ácido fosfórico sobre el BaCO_3 y purificado criogénicamente. El cálculo para cada muestra se efectuó utilizando el valor de esta relación isotópica con respecto a un estándar (std), el V-PDB (Vienna Pee Dee belemnite). La medición de la relación isotópica de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del DOC en las muestras de agua se realizó con un analizador elemental asociado a un espectrómetro de masas, previa concentración, eliminación de

carbonato y secado de la materia orgánica disuelta. Estos resultados junto con los de la materia orgánica del suelo fueron normalizados con estándares internos, utilizando como referencia L-SVEC, NBS-19, y NBS-22.

Resultados

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de plantas C3 (-30,1‰ a -28,2‰) coincidieron mayoritariamente con los resultados de $\delta^{13}\text{C}$ de la materia orgánica del horizonte A de los suelos (-29,9‰ a -27,7‰), aunque en profundidad este parámetro presentó mayores variaciones. En los suelos de PL se registró un rango de valores $\delta^{13}\text{C}$ de materia orgánica del suelo de -28,8‰ a -20,4‰ (0-155 cm) mientras que en PA fue de -29,9‰ a -26,9‰ (0-80 cm) (Fig. 2c). El contenido de materia orgánica también acompañó estas variaciones con valores oscilantes entre 4,70% a 0,21% (PL) y 3,15% a 0,31% (Fig. 2b). El CO_2 del suelo para la PL en profundidad fue -24,1‰ a -16,9‰ mientras que para la PA fue -25,3‰ a -22,1‰ (Fig. 2c). La concentración de CO_2 medida en el suelo hasta el nivel freático, aumentó desde la superficie sin superar el 1% en el caso de la PA, y no más de 1,5% en la PL (Fig. 2a). El porcentaje de carbonatos en muestra total varió entre 2,7% a 13,9% (PL) y 0,9% a 3,1% (PA) con un $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_3\text{Ca}$ entre -7,6‰ y -5,9‰ (PL) y -9,7‰ a -8,5‰ (Fig. 2d).

Se extrajeron muestras de agua de 8 pozos. La profundidad del agua de los pozos ubicados en PA no superó los 80 cm, mientras que en los pozos de PL llegó a 1,60 m. En todos los casos, las aguas son del tipo bicarbonatado sódico con pHs cercanos a 7, concentraciones de HCO_3^- entre 265 mg/L y 417 mg/L, $\delta^{13}\text{C}\text{-DOC}$ entre -26,1‰ y -24,8‰, y $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ entre -12,2‰ y -8,0‰. Para vincular estos valores de $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ con otros teóricos obtenidos a partir de datos medidos de alcalinidad, pH, CO_2 y $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ del suelo (PL y PA), $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_3\text{Ca}$, y factores de fraccionamiento tabulados (ϵ), se aplicó la siguiente fórmula (Clark, 2015):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} m_{\text{DIC}} = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \epsilon_{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{CO}_3}) + m_{\text{HCO}_3^-} (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \epsilon_{\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^-}) + m_{\text{CaCO}_3} \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$$

Para este cálculo teórico de $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$, se utilizaron los datos de $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ de campo de los horizontes más profundos (~ -17 ‰ en PL y ~ -22 ‰ en PA), obteniéndose valores de $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ cercanos a +8‰ en PL, y $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ cercanos a +12‰ en PA. En la figura 1 pueden observarse los valores medidos de cada freaímetro, que se asemejan bastante a los valores teóricos calculados. Efectivamente en los pozos de la unidad PL, el $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ varió entre -9,6‰ y -8‰ mientras que en los pozos de unidad PA, entre -12,2‰ y -10,7‰.

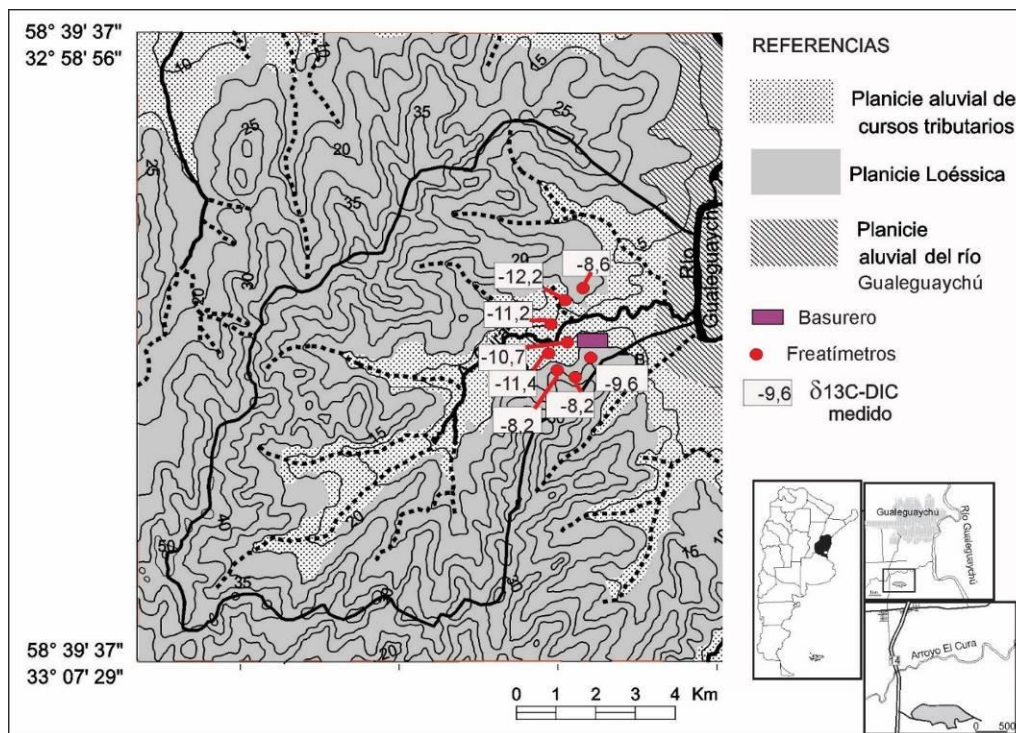


Figura 1. Ubicación de los freaímetros medidos en planicie aluvial y loesica

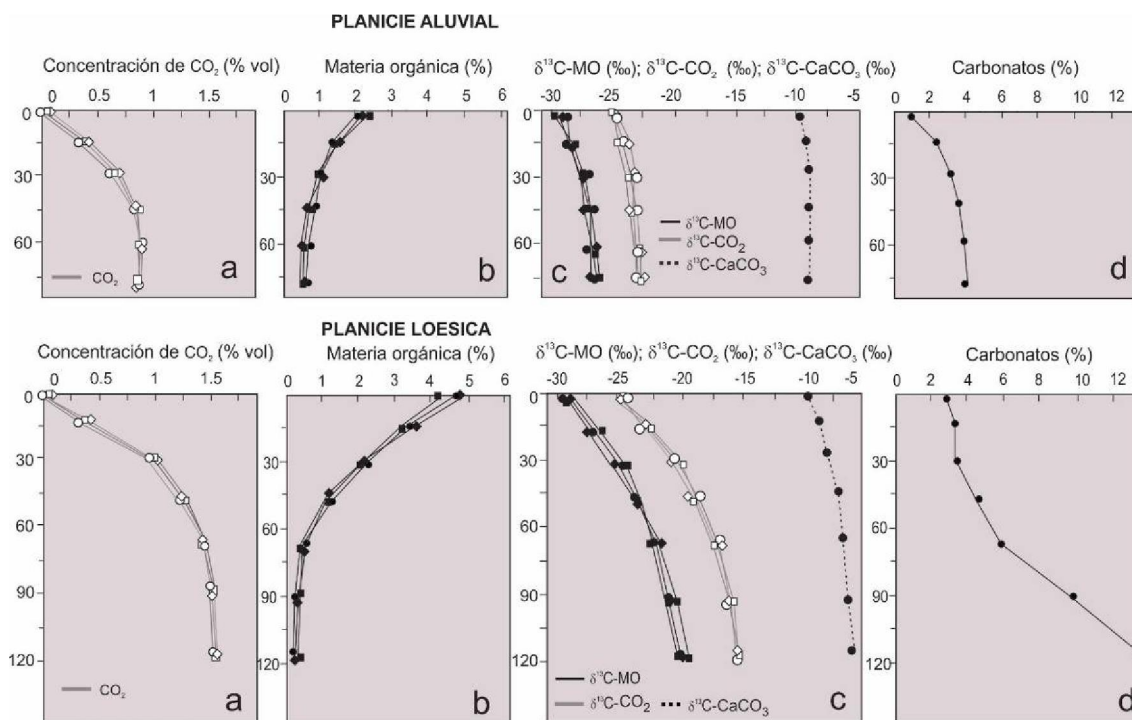


Figura 2. Datos geoquímicos-isotópicos de zona no saturada en planicie aluvial y loesica.

Conclusiones

Si bien los resultados de $\delta^{13}\text{C}$ -DIC son de niveles someros del acuífero libre, los estudios realizados hasta el momento, permitieron visualizar que $\delta^{13}\text{C}$ - CO_2 del suelo ejerce un control directo sobre la composición isotópica del C en el agua, incidiendo diferencialmente según varíen las condiciones aeróbicas/anaeróbicas de los suelos. En este sentido, pudo observarse que en profundidad los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 de la zona no saturada y de la materia orgánica en los suelos desarrollados en la planicie loesica, muestran variaciones mayores a +7‰, mientras que en los suelos de planicie aluvial rondan el +2‰. Se seguirán estudiando los niveles más profundos del acuífero.

Referencias

- Boujon, P., Sancí, R., 2014.** Evaluación de la vulnerabilidad del acuífero libre en la cuenca del Arroyo El Cura, Gualaguaychú, Entre Ríos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71: 274-289.
- Boujon, P., 2014.** Estudio de la contaminación de aguas subterráneas por métodos geofísicos e hidrogeológicos. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires
- Clark, I., 2015.** *Groundwater Geochemistry and Isotopes*, first ed. CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton/London/New York, 438 p.



TRANSFORMACIÓN MINERAL DE LOS CEMENTOS DE FERRICRETES DE LA FORMACIÓN CUEVA DE PÉREZ, ASOCIADOS A UN DRENAJE ÁCIDO NATURAL (FAMATINA, LA RIOJA)

MINERAL TRANSFORMATION OF THE FERRICRETE CEMENTS OF THE CUEVA DE PÉREZ FORMATION, ASSOCIATED WITH NATURAL ACID DRAINAGE (FAMATINA, LA RIOJA)

Juárez, Oscar¹; Corbat, María Cecilia²; Maza, Santiago³; Collo, Gilda⁴; Enrique Fucks⁵; Elisa Pannunzio⁴

¹Universidad Nacional de Chilecito, Instituto de Ambientes de Montaña y Regiones Áridas (IAMRA), ²Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Naturales y Museo. CONICET, IAMRA-CEIDE, ³Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA), Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Plaza Arcilla 803, Santiago, Chile, ⁴Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CONICET- FCEFyN-Universidad Nacional de Córdoba), Córdoba, Argentina, ⁵Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Naturales y Museo y Agrarias y Forestales. CEIDE-IAMRA.

oscarjuarez705@gmail.com

Resumen

La Formación Cueva de Pérez está compuesta por conglomerados y brechas clasto a matriz soportados, tabulares, con matriz arenosa y fuertemente cementados con oxi/hidróxidos/sulfatos de hierro. El presente trabajo pretende avanzar sobre la comprensión de los procesos de transformación mineral de los cementos de esta Formación. Mediante análisis de DRX, se determinó la mineralogía de los cementos ferruginosos, compuestos de goethita, hematita y jarosita, con cuarzo, mica blanca, feldespato y caolinita presentes en la fase detrítica de la matriz. Los cálculos semicuantitativos muestran porcentajes variables entre los minerales de hierro III, con dominio de goethita en los niveles de terrazas inferiores, goethita acompañada por hematita en proporciones variables en los niveles de terrazas de la parte media y, en los niveles de terrazas superiores, hematita + goethita o solo hematita. Asimismo, los resultados del análisis del tamaño del dominio cristalino evidencian una variación de grado de cristalinidad que se representa mediante la siguiente serie: jarosita > hematita > goethita.

Palabras claves: Drenaje ácido, Oxi/hidróxido de hierro, Sierra de Famatina.

Introducción

El área de estudio se encuentra en el Cinturón del Famatina, ubicado entre los 27° y 31° de latitud Sur en el actual antepaís andino del oeste Argentino. Más precisamente, dentro de la cuenca del río Amarillo, con drenaje al Este en la Sierra de Famatina, en el Departamento Famatina, provincia de La Rioja. Es allí donde afloran depósitos aterrazados y discontinuos de conglomerados polimícticos agrupados denominados Formación (Fm.) Cueva de Pérez (Marcos y Zanettini, 1982), la cual está compuesta de clastos de composición pórfidos riolacíticos, metapelitas, granitos y areniscas que aparecen en su gran mayoría fuertemente afectados por alteración hidrotermal y con escasas venillas de sulfuros. Esta unidad se ha preservado de manera inusual, a pesar del destechado del distrito minero Nevados de Famatina (DMNF), presentando placeres auríferos que fueron explotados a principios del siglo pasado. Estos niveles afloran en la zona del DMNF y a lo largo de la cuenca del río Amarillo (más de 20 km). Debido a su posición estratigráfica estos depósitos fueron ubicados alternativamente en el Pleistoceno temprano y en el Holoceno, en una región con importante alzamiento cenozoico. Las aguas del río Amarillo, son de carácter ácidas (pH 2,6) y sulfuradas > 3.000 mg/L con elevadas concertación de metales en solución como Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Co, As, Mo, V, Ni, Cd y Pb. Este río presenta en su lecho la precipitación de sedimentos de fondos (Jarosita y schwertmannita) y eflorescencias salinas (epsomita, melanterita y pickeringita) que actúan como agentes temporarios en la retención de metales. Las terrazas cementadas o ferricretes de la Fm. Cueva de Pérez podrían ser consideradas como análogos fósiles de las

terrazas actuales del río Amarillo, evidenciando la existencia de un sistema de paleodrenaje ácido asociado a los procesos supergénicos desarrollados durante la formación del “gossan” en el DMNF. El presente trabajo pretende avanzar sobre la transformación mineral de los cementos de esta unidad, para lo cual, se realizó un análisis mineralógico y se determinó el tamaño de los dominios cristalinos.

Materiales y métodos

Mediante trabajos de campo se obtuvieron muestras de la Fm. Cueva de Pérez en los afloramientos de la cuenca media y alta del río Amarillo, además de la toma de datos estratigráficos y sedimentológicos de los diferentes afloramientos de dicha Fm. Cada afloramiento fue enumerado de manera consecutiva desde la cuenca media hacia la cuenca superior (Cp1 a Cp31; Fig. 1). Se realizó un muestreo de los conglomerados cementados en cada nivel de terraza aflorante, haciendo especial énfasis en los cementos de los niveles inferiores, intermedios y superiores de cada afloramiento y en los cementos de coloraciones diferentes. Para el presente trabajo se analizaron 12 muestras, 8 del Cp28 y 4 del Cp18, por la mayor continuidad de los ferricretes (Fig. 1). En el trabajo de laboratorio se realizó una caracterización mineralógica a través de difracción de rayos X (DRX) en polvos desorientados en un difractómetro PANalyticalX'Pert Pro a 40 kV y 40 mA con una radiación Cu-K α , entre 4° y 65° 2θ . La identificación de las fases minerales presentes y el análisis comparativo se realizaron utilizando el software Highscore Plus 3.0 y la base de datos COD en el caso de las muestras de roca total. Además, se realizó un análisis semicuantitativo con dicho programa, utilizando las intensidades relativas y el valor RIR de cada fase mineral. Por otro lado, se determinó el tamaño de los dominios cristalinos o cristallita, que tiene una relación directa con el ancho de los picos de difracción, y usando este principio, se calculó el tamaño de cristallita utilizando la fórmula de “Scherrer”. A partir de estos datos, se utilizó el programa Pro Fit, con el fin de calcular los anchos de las reflexiones a la altura media, ajustado a una función única gaussiana al pico donde se encuentra la reflexión de interés.

Resultados

A partir del levantamiento estratigráfico, se determina que la Fm. Cueva de Pérez está formada por conglomerados y brechas clasto a matriz soportada, con una matriz arenosa, fuertemente cementados con oxi/hidróxidos/sulfatos de hierro. Estos niveles suelen aparecer intercalados con niveles arenosos decimétricos y presentan una estratificación tabular grosera. Los cementos ferruginosos presentan tonalidades rojizas y amarillentas, así como patinas de color oscuro recubriendo los cementos rojos (Fig. 1). La caracterización mineralógica de la matriz y los cementos rojos de los niveles de terrazas inferiores del afloramiento Cp28 (Cp28-13, Cp28-11, Cp28-10, Cp28-9) muestra que estos se componen principalmente de Qtz (cuarzo), Ms (mica blanca) y goethita (Gt). En los niveles de terrazas del sector intermedio del afloramiento (Cp28-8, Cp28-7, Cp28-6) la matriz y los cementos rojizos se componen de Qtz, Ms, Gt y Hm (hematita). Por su parte, los niveles de terrazas superiores (Cp28-3, Cp28-1) presentan una mineralogía similar a los niveles intermedios, con la particularidad que la muestra Cp28-1 presenta Hm, como única fase de hierro. Los niveles con cemento amarillo (Cp28-8, Cp28-3) están compuestos por Jr, (jarosita) que junto a Qtz y Ms constituyen la matriz. La muestra Cp28-8 presenta a las tres fases de hierro reconocidas: Gt, Hm y Jr en el mismo nivel. Los niveles analizados en la cuenca media del río Amarillo pertenecientes al afloramiento Cp18, muestran un dominio de los cementos de color rojo. Tanto los niveles de terrazas inferiores (Cp18-4), intermedios (Cp18-3) y superiores (Cp18-2 y Cp18-1) están compuestos por Qtz, Ms y Gt. Sólo en una muestra de los niveles de terrazas superiores (Cp18-1) también se reconoció Hm. La semicuantificación realizada en el Cp28, determinó que dentro de las fases detríticas hay un dominio de Qtz y Ms, mientras que en las fases de hierro las proporciones de Gt y Hm varían a lo largo de todos los niveles. En los niveles con cementos rojos de la parte inferior no se identificó Hm, el Qtz presenta un valores entre 11 y 16%, la Ms entre 73 y 83% y la Gt entre 4 y 6 %. Los niveles de terrazas rojas del sector intermedio tienen entre 12% a 17% de Qtz, entre 60% a 76% de Ms, mientras que la Gt varía entre 3% a 8% y la Hm entre 4% a 6%. En el nivel de terraza roja superior hay un 37% de Qtz, un 37% de Ms, un 20% de Kfs (feldespato), 4% de Kln (caolinita) y 1% de Hm; no se identificó Gt. En los niveles con cementos amarillos la Jr está presente como mineral cementante en alta proporciones, 18% y 17% (muestra Cp28-8 y Cp28-3, respectivamente). Por su parte, el cemento de color negro (muestra Cp28-2) tiene elevadas proporciones de Gt y Hm, con un 44% y 34% respectivamente (tabla 1). En cuanto al

Cp18, se determinó un dominio de Qtz y Ms en las fases detríticas mientras que la Gt domina en las fases de hierro, acompañada con muy bajas proporciones de Hm en los niveles de terrazas superiores. Los cementos presentan entre 22 y 40% de Qtz, 55 y 76% de Ms y 1 y 4% de Gt; la Hm sólo se identificó en la terraza superior (1%; tabla 1). En relación a las determinaciones de tamaño de dominios cristalinos realizadas con el software Pro Fit para el afloramiento Cp28, estas mostraron en el nivel de terraza inferior (Cp28-13) un valor de 58,99 nm para la Gt. Los niveles de terrazas de la parte media del afloramiento (Cp28-8, Cp28-7 y Cp28-6), presentaron tamaños de 17,96 nm, 14,70 nm y 44,90 nm para la Gt respectivamente; de 48,04 nm, 20,31 nm y 23,85 nm para la Hm, respectivamente y, en una de las muestras (Cp28-8), la Jr presentó un valor de 71,35 nm. Los niveles de terrazas superiores (Cp28-3, Cp28-2 y Cp28-1) presentan un valor de cristallita de 11,08 nm para la Gt (Cp28-2); de 30,53 nm para la Hm (Cp28-2) y de 72,55 nm (Cp28-3) para la Jr. Para el afloramiento Cp18 se obtuvieron valores de 25,26 nm para la Gt en la muestra Cp18-2; y de 16,17 nm y de 27,08 nm para la Gt y Hm en la muestra Cp18-1, ambas muestras de niveles de terrazas superiores.

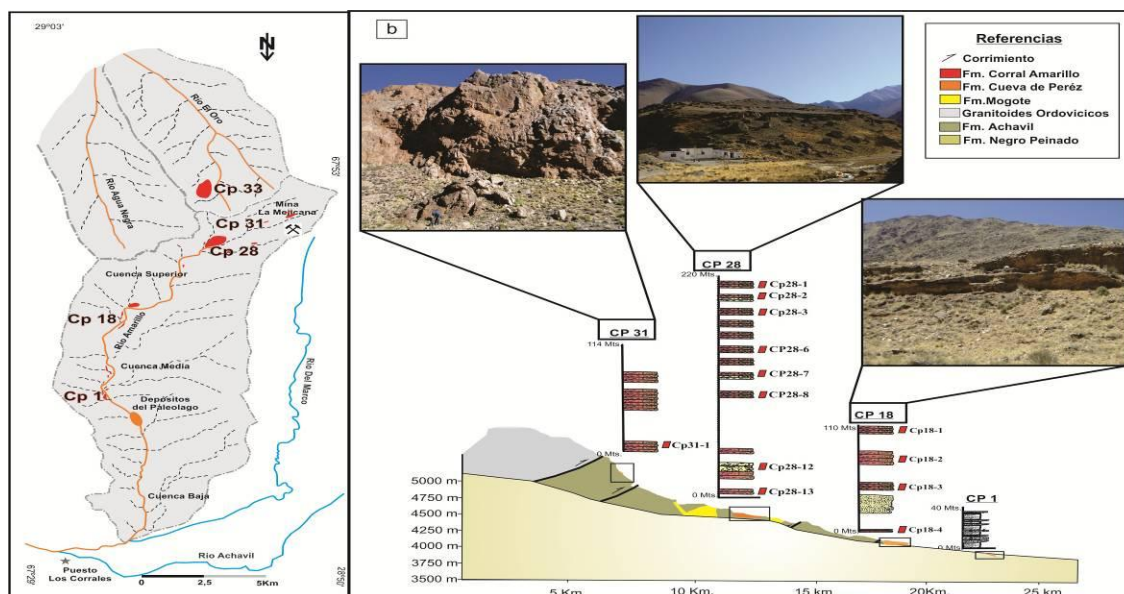


Figura 1. a) Cuenca del Río Amarillo en la Sierra de Famatina y ubicación de los afloramientos de los niveles aterrazados de la Fm. Cueva de Pérez b) Perfil del río Amarillo, con la ubicación de las columnas estratigráficas de los afloramientos estudiados, muestras analizadas y fotografías de los mismos.

Tabla 1. Semicuantificación de las fases minerales presentes

Muestra	Cuarzo	Mica blanca	Goethita	Hematita	Jarosita	Caolinita	Feldespato
Cp18-1	78	18	1	1		2	
Cp18-2	52	39	8				
Cp18-3	49	31	20				
Cp18-4	27	37	36				
Cp28-1	61	22		6		4	8
Cp28-2	3		55	42			
Cp28-3	28	11			61		
Cp28-6	49	18	7	27			
Cp28-7	49	18	16	15		1	
Cp28-8	10	2	33	8	42	4	
Cp28-9	85	14	1				
Cp28-13	64	18	16			2	

Discusión y consideraciones finales

Las diferentes proporciones de Gt, Hm y Jr (+ fases siliciclásticas), que conforman los cementos de los niveles aterrazados estudiados, permiten relacionar su formación con diferentes procesos de precipitación mineral en un sistema de drenaje ácido. La Gt es un mineral que aparece en general como producto intermedio de la disolución/recristalización de



minerales precursores como schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Acero et al., 2006). En el caso de las muestras estudiadas, la presencia de Jr estaría evidenciando aguas ácidas sulfatadas similares a las que hoy se presentan en la cuenca alta del río Amarillo; pudiéndose tratar de Jr precipitada directamente o transformada a partir de schwertmannita precursora, por lo que procesos incipientes de generación de Gt y Hm a partir de ferrihidrita pueden ser descartados. La Hm puede ser generada por transformación diagenética de Gt (proceso que conlleva de cientos a miles de años). Durante la diagénesis en condiciones deshidratadas la alteración de Gt a Hm, más estable, ocurre a temperaturas $>200^\circ\text{C}$, mientras que la presencia de agua permite que la transformación tenga lugar a temperaturas menores (Cornell y Schwertmann, 1996). En el caso de los cementos de Cueva de Pérez, la ocurrencia de los conglomerados como niveles tabulares aterrazados es compatible con procesos diagenéticos tempranos y someros, por lo que las secuencias no habrían sido expuestas a temperaturas superiores a los 50°C . Asimismo, no se observa una distribución de las proporciones relativas Gt/Hm que permita interpretar un incremento de esta última con la profundidad. Otros factores que promueven la deshidroxilación de la Gt y su consecuente transformación a Hm son el incremento de los defectos estructurales y/o una disminución del tamaño del cristal (Pérez-López et al., 2011). Tamaños de grano pequeños presentan extensas áreas superficiales y, en consecuencia, mayor energía de superficie por unidad de volumen, lo que incrementa su solubilidad y disminuye su estabilidad. En el caso de los cementos estudiados para la Formación Cueva de Pérez, éste parece ser el principal factor condicionante en la transformación de los oxi/hidróxidos. Los tamaños de dominio cristalino estimados para la Gt se encuentran dentro del rango de Gts bien cristalizadas (Wolska y Schwertmann, 1989), posiblemente con una cinética de transformación lenta y por lo tanto preservados, mientras que la Hm presente sería el producto de la transformación de granos de Gt de menor tamaño.

Bibliografía

- Acero, P., Ayora, C., Torrento, C. y Nieto, J.M., 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 70, 4130–4139.
- Cornell, R.M. y Schwertmann, U., 1996. *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. VCH, Weinheim and New York. ISBN: 3-527-28576-8, 573.
- Marcos, O.R. y Zanettini, J.C., 1982. *Geología y exploración del Proyecto Nevados del Famatina*. Servicio Geológico, Secretaría de Minería de la Nación, Informe Inédito, 325 p. Buenos Aires.
- Pérez López, R., Asta, M.P., Román Ross, G., Nieto, J.M., Ayora, C. y Tucoulou, R., 2011. Synchrotron-based X-ray study of iron oxide transformations in terraces from the Tinto-Odiel river system: Influence on arsenic mobility. *Chemical Geology*, 280, 336–343.
- Wolska, E. y Schwertmann, U., 1989. Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 189, 69–75.



ARSENICO EN LAGUNAS UBICADAS EN EL SE DE SAN LUIS (ARGENTINA)

ARSENIC IN LAKES FROM SOUTH EASTERN SAN LUIS (ARGENTINA)

Echegoyen, Cecilia¹; Lecomte, Karina^{1,2}; Campodonico, Verena¹; Yaciuk, Pablo¹; Jobbágy, Esteban³; Heider, Guillermo³; Pasquini, Andrea^{1,2}; Sepulveda, Laura¹

¹Universidad Nacional de Córdoba/ Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA)- CONICET, Argentina, ²Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, ³Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ciencias Físico, Matemáticas y Naturales/ Grupo de Estudios Ambientales-Instituto de Matemática Aplicada San Luis-CONICET, Argentina.

cvechegoyen@hotmail.com

Resumen

La planicie arenosa del sureste de la provincia de San Luis alberga más de 200 lagunas someras. Este sistema presenta aguas del tipo sódicas, claramente alcalinas con valores de pH entre 8,6 y 9,3 y con conductividades entre 1.232 y 2.243 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Se ha detectado en la zona la presencia de arsénico en aguas naturales en concentraciones superiores a los valores límite establecidos por la CAA y OMS para el consumo humano. La concentración de arsénico varía entre 6,9 y 150,0 $\mu\text{g}/\text{L}$ (promedio 83,8 $\mu\text{g}/\text{L}$), por encima de las concentraciones medias de las aguas superficiales (0,8 $\mu\text{g}/\text{L}$). El resto de los elementos traza presentan un comportamiento similar al promedio de los ríos prístinos del mundo.

Palabras clave: Geoquímica lacustre, arsénico, San Luis, elementos traza.

Introducción

El sector estudiado se encuentra en el sureste de la provincia de San Luis (33°53'10"-34°19'00" S y 65°42'00"-65°20'00" O). Está incluido dentro de la región Pampeana, una de las regiones más extensas del mundo con altas concentraciones de arsénico en aguas subterráneas (Smedley y Kinniburgh, 2002), donde los valores pueden llegar a 5.300 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Nicolli et al., 2012).

El arsénico se halla en aguas naturales como especie disuelta, siendo los valores medios en el agua superficial de 0,8 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Smedley y Kinniburgh, 2002). Este valor puede cambiar dependiendo, entre otros factores, de la recarga de agua subterránea, del clima y de los minerales meteorizados. En climas áridos la concentración de arsénico en aguas superficiales se ve favorecida por procesos de evaporación que además provocan un aumento en la salinidad y pH de las aguas.

El área presenta un relieve medanoso caracterizado por dunas parabólicas, en donde los niveles freáticos alcanzan la superficie y se forma un sistema lagunar compuesto por más de 200 lagunas permanentes o temporales de tamaño variable (Tripaldi et al., 2013). La superficie y la profundidad de estos cuerpos de agua varía entre las 20 y 100 ha y entre 2 y 12 metros, respectivamente. Son cuencas endorreicas siendo las lagunas alimentadas por las precipitaciones atmosféricas o el agua subterránea. El clima es de tipo mesotermal subhúmedo a semiárido, con una temperatura media anual de 17°C y con una precipitación media anual de 730 mm (Servicio Meteorológico Nacional).

Los sedimentos eólicos son del Cuaternario tardío. Según la relación QFL son feldarenitas líticas y litoarenitas feldespáticas (Tripaldi et al., 2010). Estas arenas presentan proporciones variables de cuarzo (16-42%), feldespatos (13-38%) y fragmentos de roca (19-66%), junto con pequeñas cantidades de minerales accesorios como anfíboles, muscovitas y circones (<5%). Los granos volcánicos son los fragmentos de roca más comunes, principalmente pómez fresco y fragmentos de vidrio (Tripaldi et al., 2010). Es ampliamente conocido en la literatura que tanto el loess pampeano como los componentes volcánicos presentan arsénico ya sea en su estructura molecular, como adsorbido a los componentes (Nicolli et al., 2012; Bia et al., 2015).

En este trabajo se analiza la variación de los elementos traza disueltos y el origen del arsénico en las aguas superficiales de la región.

Materiales y Métodos

Durante la estación seca en el mes de septiembre de 2017 se tomaron muestras de agua de 9 lagunas: Sayape (1LS-01), Los Pocitos (1LLP-00), El Durazno (1LED-01), Las Encadenadas (LLE-01), Los Pozos (LLPo-01), Los Bomberos (LLB-01), El Tastu (LET-01), La Tigra (LLTa-01) y La Florida (LLF-01). Se utilizaron técnicas de muestreo y métodos analíticos estandarizados para todas las determinaciones (Rice et al., 2012). *In situ* se midió: pH, Eh, temperatura, conductividad eléctrica (CE), sólidos totales disueltos (STD) y alcalinidad. Las muestras de agua extraídas fueron filtradas con filtros de membrana de acetato de celulosa (Millipore Corp.) de tamaño de poro 0,22 μm , almacenadas a 4°C en botellas previamente lavadas de polietileno de 15 ml y acidificadas con HNO_3 hasta alcanzar un $\text{pH} < 2$. La posterior determinación de As, así como la del resto de los elementos químicos se realizó mediante espectrometría de masas (ICP-MS).

Resultados

Las muestras obtenidas de las 9 lagunas se hallan en el rango de las aguas dulces a salobres (1.232 $\mu\text{S/cm}$ a 2.243 $\mu\text{S/cm}$). Los valores de pH varían entre 8,6 y 9,3 indicando que las lagunas de este sistema son claramente alcalinas, mientras que los valores de Eh varían entre 0,3 y 0,4 Volts. Dentro de los diferentes ambientes hidrogeoquímicos definidos en función de la relación pH vs. Eh (Baas Beeking et al., 1960) las aguas estudiadas quedan representadas en el campo de las aguas superficiales (Figura 1a). En relación a los cationes mayoritarios las aguas corresponden al tipo *sódicas* (Figura 1b).

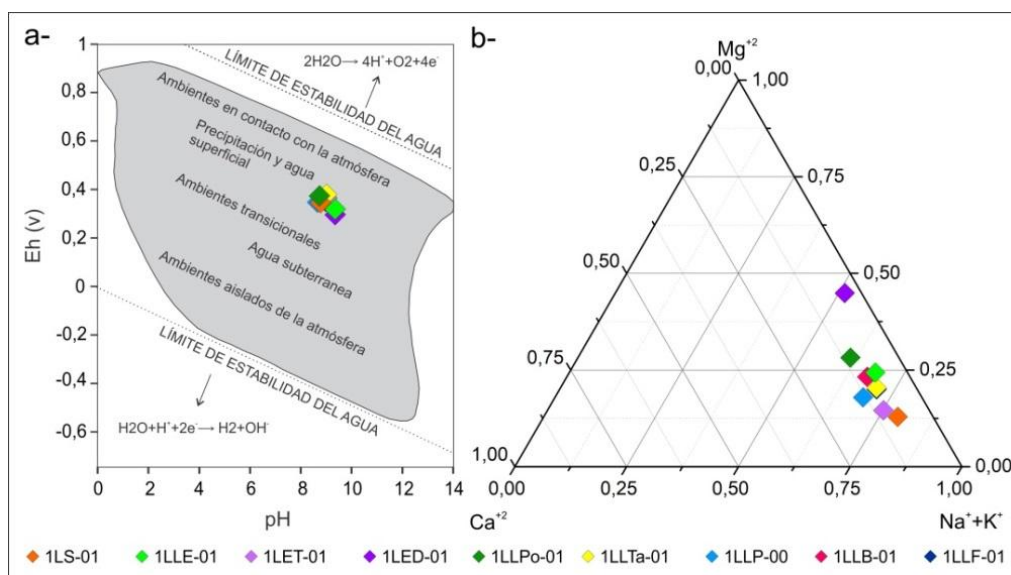


Figura 1: a- Campos de estabilidad de diferentes ambientes naturales (Modificado de Baas Beeking *et al.*, 1960). b- Diagrama trivariante para cationes.

Para observar la firma geoquímica de las lagunas estudiadas, se realizó un diagrama de multielementos (Figura 2), normalizando los datos disueltos a la Corteza Continental Superior (CCS, McLennan, 2001). Se agregó la media mundial (Gaillardet et al., 2014) con el fin de comparar los valores normalizados. Se observa que en general, el patrón de concentraciones normalizadas de las lagunas son similares entre sí y presentan una concentración relativamente menor a la media mundial. Se destacan, entre otras, las altas concentraciones de arsénico alcanzando valores de hasta un orden de magnitud mayor. Estas concentraciones varían entre 6,9 y 150,0 $\mu\text{g/L}$, siendo el valor promedio de 83,8 $\mu\text{g/L}$ (Figura 3a). Casi todas las lagunas superan ampliamente el límite estipulado para consumo humano por la OMS (WHO, 2011) y el Código Alimentario Argentino (CAA, 2007), que corresponden a 10 $\mu\text{g/L}$ para el arsénico. Sólo en la laguna Los Pocitos las concentraciones de arsénico se encuentran dentro de los valores permisibles.

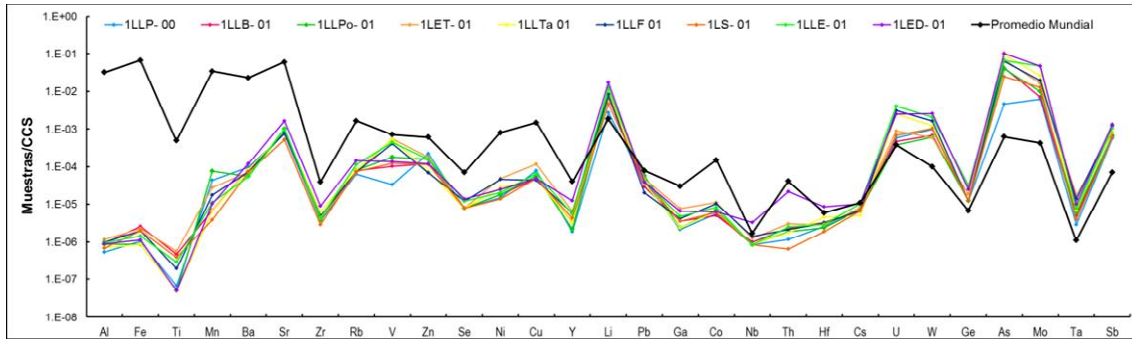


Figura 2: Diagrama de multielementos normalizados a la UCC (McLennan 2001). Se incluye la concentración promedio mundial del agua superficial (Gaillardet et al., 2014).

Analizando la especiación teórica del arsénico en la Figura 3b, se observa que el mismo está disuelto en las lagunas en forma de As (V), siendo la especie dominante el $(\text{AsHO}_4)^{-2}$. Esta especie no es tan tóxica como su forma reducida As (III).

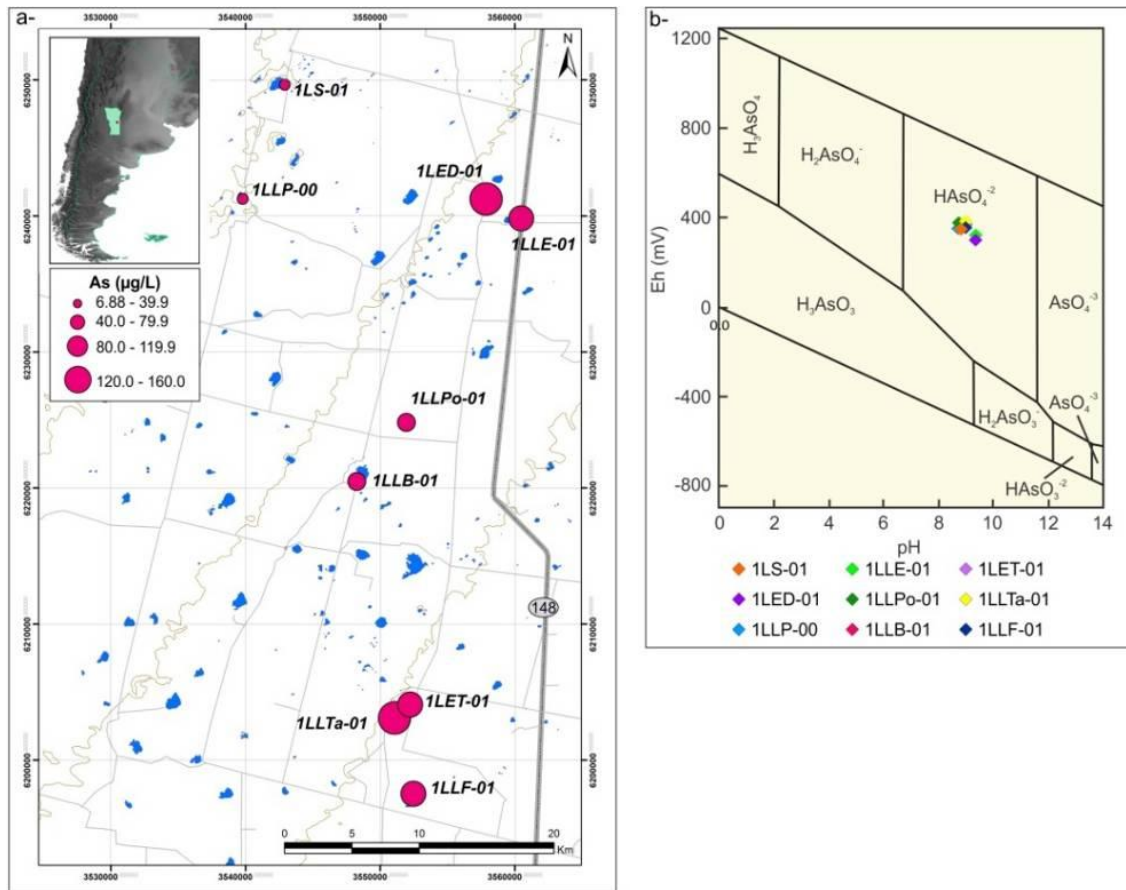


Figura 3. a- Contenido de arsénico en lagunas muestreadas. b- Diagrama Eh-pH de especies acuosas de As.

Diversos estudios (Bia et al., 2015; Nicolli et al., 2012; Smedley and Kinniburgh, 2002) señalan un origen natural del arsénico en el agua subterránea, producto de la disolución e intercambio de iones de fragmentos líticos y vidrio volcánico. Estas litologías fueron descritas por Tripaldi et al., (2010) en la zona. Además, el acuífero freático presenta valores de pH altos y condiciones oxidantes (Smedley y Kinniburgh, 2002) lo que favorece la movilidad del arsénico y la disolución de Mo y U. Según Echegoyen et al. (2018) las lagunas reciben aporte de aguas subterráneas, lo que también explicaría las concentraciones elevadas de estos elementos en la fase disuelta de las aguas superficiales.



Conclusiones

Las lagunas del SE de San Luis son *sódicas* y se ubican en el rango de aguas dulces a salobres (1.232 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 2.243 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Presentan valores de pH entre 8,6 a 9,3 (aguas de carácter alcalino) y valores de Eh entre 0,3 y 0,4 Volts (aguas oxidantes). En estas condiciones la especie de arsénico dominante es $(\text{AsHO}_4)^{-2}$. La presencia de este elemento en las lagunas se asocia a la meteorización de la litología descrita en el área (areniscas con alto contenido de fragmentos líticos y vidrio de origen volcánico) y a la recarga de las lagunas por agua subterránea con elevadas concentraciones de As.

Este trabajo aportará al conocimiento de la distribución de concentraciones de arsénico para una mejor gestión del recurso hídrico, y de esta forma, proponer políticas de manejo que tiendan a mejorar la calidad del agua.

Bibliografía

- Baas Becking, L.G., Kaplan, I.R. y Moore, D.,** 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.* 68: 243–284.
- Bia, G., Borgnino, L., Gaiero, D. y García, M.G.,** 2015. Arsenic-bearing phases in South Andean volcanic ashes: Implications for As mobility in aquatic environments. *Chem. Geol.* 393–394: 26–35.
- CAA-Código Alimentario Argentino,** 2012. Capítulo XII, Artículos 982 al 1079.- http://www.anmat.gov.ar/alimentos/normativas_alimentos_caa.asp. Actualización 10/2012.
- Echegoyen, C.V., Lecomte, K.L., Campodonico, V.A., Yaciuk, P.A., Jobbágy, E.G., Heider, G. y Pasquini, A.I.,** 2018. Uso de Radón-222 para determinar el flujo de agua en una laguna freática de la llanura medanosa de San Luis. XIV Congreso Latinoamericano de Hidrogeología, X Congreso Argentino de Hidrogeología y VIII Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la hidrogeología subterránea.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B.,** 2014. Trace elements in river waters. En: Holland, H.D. and K.K. Turekian (Eds.). *Treatise on Geochemistry*, 2nd edn. Elsevier, 7.7: 195-235, Oxford.
- McLennan, S. M.,** 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2 Paper number 2000GC000109
- Nicolli, H.B., Bundschuh, J., Blanco, M. del C., Tujchneider, O.C., Panarello, H.O., Dapeña, C. y Rusansky, J.E.,** 2012. Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research. *Sci. Total Environ.* 429: 36–56.
- Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D. y Clesceri, L.,** 2012. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed. American Water Works Assn, 1496 p.
- Servicio Meteorológico Nacional,** Estadísticas Climatológicas 1981-1990, 1991-2000. Argentina.
- Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G.,** 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17: 517–568.
- Tripaldi, A., Ciccioli, P.L., Alonso, M.S. y Forman, S.L.,** 2010. Petrography and geochemistry of late Quaternary dune fields of western Argentina: Provenance of aeolian materials in southern South America. *Aeolian Res.* 2: 33–48.
- Tripaldi, A., Zárate, M.A., Forman, S.L. y Doyle, M.E., Ciccioli, P.L.,** 2013. Geological evidence for a drought episode in the western Pampas (Argentina, South America) during the early–mid 20th century. *The Holocene*. 23(12): 1731–1746.
- WHO-World Health Organization.** Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition; 2011. On line: https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/gdwq4-with-add1-chapters/es/



PALEOLIMNOLOGÍA DEL EMBALSE SAN ROQUE. RELACIÓN ENTRE LA EUTROFIZACIÓN Y LA VARIABILIDAD HIDROCLIMÁTICA

PALEOLIMNOLOGY OF THE SAN ROQUE RESERVOIR. RELATIONSHIP BETWEEN EUTROPHICATION AND HYDROCLIMATIC VARIABILITY

Mengo, Luciana¹; Lami, A²; Guerra, L¹; Masuzzi, S²; Piovano, E¹; Halac, S¹.

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET -Universidad Nacional de Córdoba, ²Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, CNR, Pallanza, Italy.

luci.92.22@gmail.com

Resumen

El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar la historia trófica del Embalse San Roque, vinculada a la eutrofización y la variación hidroclimática. Para ello se analizaron indicadores físicos, químicos y biológicos (paleopigmentos) en un testigo sedimentario. Esta información fue correlacionada con datos hidroclimáticos- precipitaciones y nivel del embalse-. Los resultados indican que existen una asociación entre la productividad del sistema con períodos más húmedos. Además, se observó un incremento de la productividad en los últimos años debido al aumento de los aportes autóctonos. Sin embargo, se requieren más análisis que confirmen estas relaciones.

Palabras clave: *paleopigmentos; proxies físico-químicos; condición trófica.*

Introducción

La eutrofización es un proceso natural que ha sido acelerado por la actividad humana, producto del incremento de nutrientes sumado a los cambios en la temperatura y el régimen de precipitaciones. (O'Neil *et al.*, 2012). Una de las dificultades en la evaluación del estado actual de los sistemas, es la falta de conocimiento de estos durante períodos de baja actividad antrópica. La paleolimnología permite la reconstrucción de las condiciones históricas a través del estudio de los sedimentos donde existen indicadores indirectos o *proxies* que reflejan cambios físicos, químicos y biológicos de los sistemas (Tremblay *et al.*, 2001).

Entre los posibles registros sedimentarios relacionados a la condición trófica y a la productividad del sistema, los restos bioquímicos de los organismos fotosintéticos-paleopigmentos-, son a menudo el único *proxy* que representa todos los grupos algales. Además, permiten identificar cambios históricos en la abundancia y la composición de las comunidades algales, por lo que son considerados indicadores de la condición trófica presente y pasada (Lami *et al.*, 2000), de procesos de acidificación y del cambio climático. En la actualidad no existen en Sudamérica muchos estudios mayores a 60 años que aborden los cambios de la condición trófica en embalses, a pesar de su importancia como proveedores de servicios (Lewis, 2000). Nuestro estudio propone evaluar la historia trófica de un embalse, con un enfoque en la eutrofización y factores climáticos.

Materiales y métodos

Área de estudio

El Embalse San Roque (ESR) está localizado en la región semiárida del Valle de Punilla (31°22' S; 64° 28' O), a 608 m s.n.m. en la provincia de Córdoba (Argentina). La superficie del lago es de aproximadamente 15 km², con un volumen de 201 Hm³ y un promedio de profundidad de 13 m. La cuenca del ESR posee una extensión de 1750 km² y corresponde a la cuenca superior del Río Suquía (Rodríguez y Ruiz 2016) (Figura 1). El clima presenta un régimen de precipitación estacional, siendo el periodo húmedo entre Noviembre-Abril. La media anual de precipitaciones es de 780 mm (Rodríguez y Ruiz, 2016). El ESR es un embalse de usos múltiples siendo los principales el de abastecimiento de agua a la ciudad de Córdoba, el control de inundaciones, irrigación, generación de energía, y actividades recreativas.

Muestreo del testigo sedimentario y mediciones *in situ*

En Septiembre de 2017 se extrajo un testigo sedimentario de 77 cm de largo (SR17-1) del centro del ESR (31°22'35.95" S; 64°28'12.60" O).

El testigo se conservó a 4°C en oscuridad. Con el fin de determinar las distintas estructuras sedimentarias, se realizó una tomografía computada y una vez abierto, se tomaron fotografías. La susceptibilidad magnética volumétrica (SM) se determinó a través de un equipo MS2C Bartington con una resolución de 1 cm.

Datación del testigo

Las dataciones fueron realizadas mediante radioisótopos de ^{210}Pb y ^{137}Cs por espectrometría gamma (Universidad de Ginebra). Para las determinaciones radiométricas se utilizaron intervalos de 7 cm, con un incremento de detalle entre los 50 y 60 cm de profundidad. El modelo aplicado en el cálculo de edades fue el de flujo constante de ^{210}Pb en exceso y de sedimentación constante (Appleby, 2001).

Proxies físico-químicos y paleopigmentos

Se realizó un análisis granulométrico, mediante un analizador de partículas HORIBA LA950 según Vaasme (2008). El contenido de Carbono Orgánico Total (TOC) y carbonatos (CO_3) se determinó a través del método de pérdida por ignición (LOI; Bengtsson y Enell, 1986). Además, se realizaron mediciones de carbono (C), nitrógeno (N) y azufre (S) elemental a través de un analizador elemental automático (Fisons NA1500). Todas las mediciones se realizaron cada 1 cm. Además, se determinó la relación C/N para diferenciar la productividad de origen alóctona u autóctona (Meyers, 1994). En cuanto a los paleopigmentos se determinaron las clorofilas y sus derivados (DC) y los carotenos totales (CT), mediante la técnica de espectrofotometría UV visible. (Lami *et al.*, 1994), mientras que para los carotenoides y clorofilas específicas se utilizó Cromatografía Líquida de Alta Resolución en fase reversa usando un HPLC Thermo Scientific. Las mediciones se realizaron cada 1 cm a 460 y 665 nm (Lami *et al.*, 2000).

Análisis de datos

Se analizaron diferentes bases de datos de precipitaciones en el período húmedo (Vicario, 2008), y nivel del embalse (Catalini y García, 2014) para evaluar relaciones entre las condiciones ambientales y los *proxies* descriptos. Para ello, las variables hidroclimáticas y los *proxies* medidos fueron transformados a logaritmos, aplicando luego correlaciones de Pearson.

Resultados

La figura 2 muestra los distintos *proxies* físico-químicos estudiados durante los últimos 80 años. La SM y el tamaño de grano presentan picos de mayores valores en la base y seguidos por una disminución hasta la actualidad. Los porcentajes de TOC y N con respecto a CO_3 muestran tendencias opuestas: mientras el TOC y N aumentan, el CO_3 decrece desde la base hacia el techo especialmente desde A.D. 1985 (30,5 cm) y de manera más pronunciada desde A.D. 2004 (12,5 cm). Existe una disminución de la relación C/N a partir de A.D. 1977 (38,5 cm), lo que indicaría un cambio de la productividad alóctona hacia una autóctona.

Los cambios litológicos y de las *proxies* permitieron dividir al testigo en unidades A, B y C, de techo a base (Figura 2). La unidad basal (C; A.D. 1937-1977), está dividida en dos subunidades: C1 and C2. La subunidad C2 (76,5-54,5 cm) presenta una serie de bandas marrones oscuras alternadas con otras marrones claras depuestas en forma oblicua. Está caracterizada por alto valores de SM y bajo contenido de TOC. Sin embargo, presenta varios picos de TOC y N. La siguiente unidad (C1; 54,5-37,5 cm) consiste en una capa maciza marrón grisáceo y presenta menos variación en los *proxies*. La unidad B (37,5-13,5 cm; A.D. 1978-2003) consiste en láminas negras intercaladas con capas marrones. Esta unidad es caracterizada por una tendencia de incremento de TOC y N y una disminución de la SM. A su vez, la unidad más reciente (A: entre 13,5 cm y la superficie del testigo), el registro de los

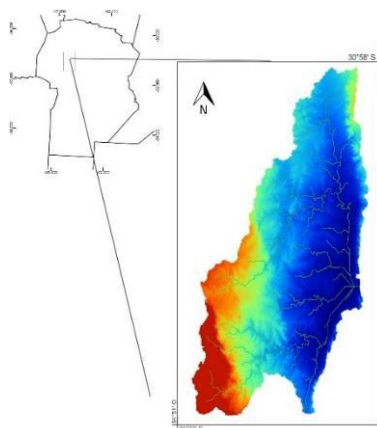


Figura 1. Cuenca del ESR y su red de drenaje.

últimos c.a 13 años, corresponde a láminas finas grises en la base y una capa maciza marrón oscura, rica en materia orgánica con una consistencia gelatinosa en el extremo superior. La unidad A es claramente distinguible de las otras unidades ya que registra de manera sincrónica los valores más bajos de SM y los más altos de TOC y N.

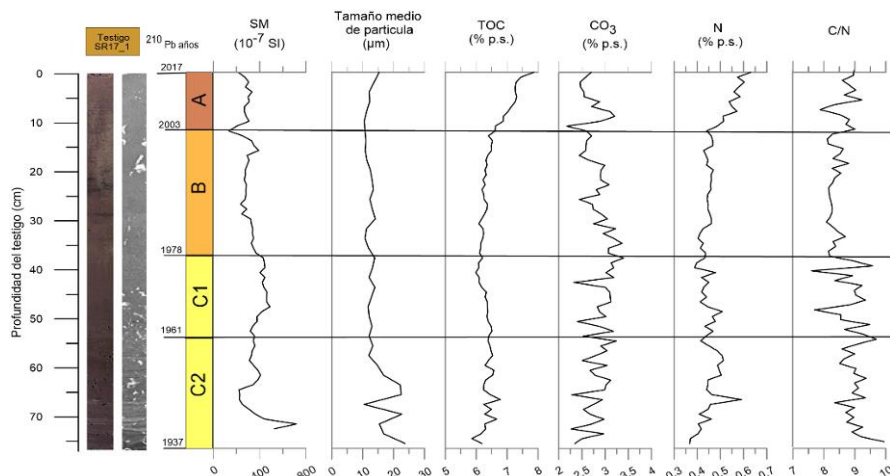


Figura 2. Gráfica de los distintos *proxies* físico-químicos en profundidad medidos en el testigo sedimentario SR17_1 del ESR. De izquierda a derecha: profundidad del testigo, fotografía del testigo, tomografía del testigo, datación realizada a partir de ^{210}Pb y ^{137}Cs , susceptibilidad magnética (SM, SI), tamaños medio de partícula (μm), carbono orgánico total (TOC, %), carbonatos (CO_3 , %), nitrógeno (N, %) sobre el peso seco (p.s.), y la relación carbono nitrógeno (C/N).

La figura 3 sintetiza la evolución del fitoplancton en el ESR durante el período 1937-2017. Aunque los paleopigmentos presentaron una gran variabilidad en todo el testigo, muchos de ellos presentan un incremento hacia los sedimentos más recientes. Las variaciones en la concentración de los paleopigmentos se corresponden de manera aproximada con las diferentes unidades identificadas en base los *proxies* físico-químicos y sedimentarios. Los DC presentan un incremento desde los sedimentos más basales a los más superficiales. El grupo de los carotenos y la clorofila a muestran una tendencia similar con grandes concentraciones de β -caroteno. Sin embargo, este pigmento registra algunos picos en las unidades C y B. Una de las asociaciones de paleopigmentos más frecuentes a lo largo del testigo es la secuencia de zeaxantina y equinona pigmentos característicos del grupo de las Cianobacterias. Asimismo, la mixoxantofila y la cantaxantina otros marcadores de las Cianobacterias, presentan una tendencia similar. Estos paleopigmentos se encontraron en altas concentraciones en la unidad C y en la superficie de la unidad A, con algunos picos en la unidad B. Sin embargo, en la parte superior del testigo (c.a. 7,5 a 8,5 cm), aparece un cambio en la comunidad fototrófica, con dominancia de pigmentos indicadores de Crisófitas y diatomeas: fucoxantina, diadinoxantina, diatoxantina de Crisófitas; aloxantina de Clorófitas; luteína y de Dinófitas: perididina en los primeros 5 cm).

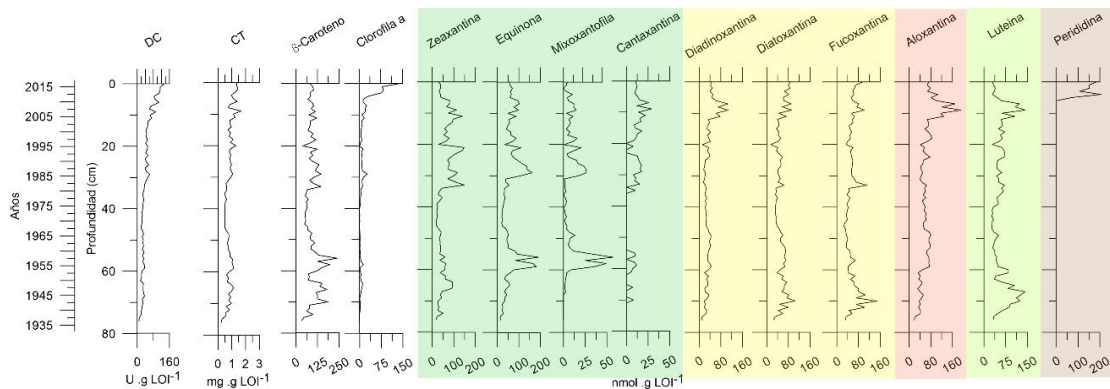


Figura 3. Gráfica donde se observan los pigmentos medidos en todo el testigo sedimentario. De izquierda a derecha: derivados de la clorofila (DC, unidades por gramos LOI), carotenos totales (CT, miligramos por gramos LOI), β -caroteno, clorofila a, zeaxantina, equinona, mixoxantofila, cantaxantina, diadinoxantina, diatoxantina, fucoxantina, aloxantina, luteína y perididina (en nanomol por gramos de LOI). Los colores agrupan a los pigmentos que pertenecen a los mismos grupos algal: verde oscuro: Cianobacterias; amarillo: Crisófitas y diatomeas; rosa: Crisófitas; verde claro: Clorofíceas; violeta: Dinófitas.



Correlaciones entre *proxies* y variables ambientales

En líneas generales las variables ambientales (precipitaciones y cota del embalse) presentaron sólo correlaciones positivas significativas con los DC. En tanto que los *proxies* físico-químicos que más correlaciones presentaron con los pigmentos analizados fueron la SM, el tamaño medio de grano, el N y el TOC. Las dos primeras variables mostraron correlaciones negativas, mientras que las otras dos fueron positivas. En particular, se presentó un patrón de correlación negativa entre C/N y los DC. La fucoxantina, diatoxantina y luteína presentan algunos pulsos en los sedimentos más basales (c.a. 67.5 a 70.5 cm).

Conclusiones

Los resultados indican que la productividad del sistema se vería incrementada en períodos más húmedos, debido a la relación observada entre las variables hidroclimáticas y los DC. Sin embargo, se requieren más análisis que confirmen o no esta relación. Por otro lado, la relación inversa entre la SM y el tamaño medio de grano con las variables de TOC y N podría indicar la variabilidad entre períodos de mayor aporte de sedimentos alóctonos en contraposición a períodos de mayor productividad en el embalse. Esto se vincula a la disminución en los últimos años de la relación C/N vinculada a aportes autóctonos de la comunidad fitoplanctónica. Además, el aumento de la materia orgánica en los sedimentos se correlacionó significativamente con la mayoría de los pigmentos analizados, indicando que la materia orgánica está asociada en su mayoría, con las variaciones de la biomasa del fitoplancton del ESR. El ESR presenta un avanzado estado de eutrofización en la actualidad, hecho que se ve reflejado en el registro del testigo sedimentario. El avance de esta situación se observa muy marcada en los últimos 15 años, lo que coincide con el incremento de la urbanización de la cuenca.

Bibliografía

- Appleby, P.** 2001. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. En: Last W, Smol JP (eds) Tracking Environmental Change Using Lake Sediments, vol 1. Kluwer, pp 171-203.
- Bengtsson, L. y Enell, M.** 1986. Chemical analysis. En: Berglund B.E. (ed.), Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology. John Wiley & Sons Ltd. 883 p. Chichester.
- Catalini, C. G., & García, C. M.** 2014. Análisis estadístico descriptivo sobre series hidrológicas históricas del Embalse San Roque (Período 1947–2009).
- Lami, A., F. Niessen, P. Guilizzoni, J. Masafferro y C.A. Belis.** 1994. Palaeolimnological studies of the eutrophication of volcanic Lake Albano (central Italy). Journal of Paleolimnology 10: 181-197.
- Lami, A., Guilizzoni, P. y Marchetto, A.** 2000. High resolution analysis of fossil pigments, carbon, nitrogen and sulphur in the sediment of eight European Alpine lakes: The MOLAR project. Journal of Limnology 59: 15–28.
- Lewis, W. M. Jr.** 2000. Basis for the protection and management of tropical lakes. Lakes Reserv. Res. Manag. 5, 35–48.
- Meyers, P. A.** 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical geology*, 114(3-4), 289-302.
- O'Neil, J. M., Davis, T. W., Burford, M. A., y Gobler, C. J.** 2012. The rise of harmful cyanobacteria blooms: the potential roles of eutrophication and climate change. *Harmful algae*, 14, 313-334.
- Rodríguez, M.I. y Ruiz, M.** 2016. Limnology of the San Roque Reservoir. En: Wunderlin, D. (Ed.), The Suquia River Basin (Córdoba, Argentina). Springer .207 p. Switzerland.
- Tremblay, R., Légaré, S., Pienitz, R., Vincent, W.F. and Hall, R.I.** 2001. Paleolimnological analysis of changes in the trophic status of Lake Saint-Charles, a drinking water reservoir for the Québec urban community. *Revue Des Sciences de L'eau* 489–510.
- Vaasme, T.** 2008. Grain size analysis of lacustrine sediments: a comparison of pretreatment methods. *Estonian Journal of Ecology* 231 – 243.
- Vicario, L.** 2008. Evaluación de las sequías Hidro-Meteorológicas en la cuenca del Dique San Roque- Córdoba. Tesis de Maestría en Recursos Hídricos, FCEfN-UNC. Córdoba, Argentina.

DISTRIBUCION DE METALES EN SEDIMENTOS SUSPENDIDOS Y DE FONDO DE LA CUENCA DEL RÍO SALADO (BUENOS AIRES, ARGENTINA)

METALS DISTRIBUTION IN SUSPENDED AND BED SEDIMENTS OF THE SALADO RIVER BASIN (BUENOS AIRES, ARGENTINA)

Tatone, Leandro^{1,2}; Romero, Camila^{1,3}; Skorupka, Carlos¹; Colombo, Juan Carlos^{1,4}

¹Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica, FCNyM-UNLP, ²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), ³Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), ⁴Comisión de Investigaciones Científicas (CIC)

lmstatone@fcnym.unlp.edu.ar

Resumen

Con el objeto de evaluar la distribución espacial de metales mayoritarios y trazas en el Río Salado se colectaron muestras de aguas y sedimentos superficiales en 22 estaciones a lo largo de la cuenca. Se determinó el carbono orgánico total (combustión catalítica a alta temperatura) y el contenido de metales (espectrometría de absorción atómica). Las aguas son alcalinas (pH: $8,8 \pm 0,4$), salobres ($5,2 \pm 1,8$ mS/cm) y turbias (465 ± 236 NTU). El material particulado en suspensión está enriquecido en metales con respecto a los sedimentos superficiales, pero con concentraciones menores que las concentraciones medias mundiales. Las concentraciones de metales en sedimentos son inferiores a los valores guías de calidad de sedimentos y presentan una tendencia general de aumento hacia la desembocadura significativamente influenciada por la distribución de arcillas. En el Arroyo Chivilcoy, fuertemente impactado, se registraron elevadas concentraciones de Zn, Cu y Pb en ambas matrices.

Palabras clave: metales, material particulado en suspensión, sedimentos, Río Salado.

Introducción

El Río Salado es un río de llanura de ~600 km de extensión y suave pendiente (0,1 m/km) que nace en el sudeste de la Provincia de Santa Fe, drena una vasta región de la Provincia de Buenos Aires y desemboca en la Bahía Samborombón (sitio RAMSAR) en el Río de la Plata exterior (Figura 1). Su extensa cuenca de drenaje (150000 km²), ubicada en la zona agroganadera más importante de Argentina, se caracteriza por una elevada salinidad relacionada a la presencia de acuíferos con altas concentraciones de cloruro de sodio y por presentar un régimen hidrológico muy variable (<100-1500 m³/s; Gabellone et al., 2005; 2008). El objetivo de este trabajo es evaluar la distribución espacial de metales mayoritarios y trazas en el material particulado en suspensión y sedimentos a lo largo de la cuenca del Río Salado.



Figura 1. Área de estudio y estaciones de muestreo



Materiales y Métodos

Los muestreos se realizaron entre agosto y septiembre de 2018 desde la naciente hasta la desembocadura en 22 estaciones (incluyendo el cauce principal, lagunas asociadas y principales tributarios; Figura 1). Se colectaron manualmente muestras de aguas superficiales en botellas de 1 L y muestras integradas de sedimentos superficiales con una draga de acero inoxidable tipo “van Veen”. Simultáneamente se registró la profundidad y parámetros de calidad de agua (conductividad, pH, oxígeno disuelto y turbidez) mediante una sonda multi-paramétrica Horiba U-52.

El material particulado en suspensión (MPS) se obtuvo por filtración con filtros de acetato de celulosa de 0,45 μm de poro. La determinación del carbono orgánico total (COT) se efectuó por combustión catalítica a alta temperatura con un analizador elemental Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, CE Instruments). Las determinaciones de metales se realizaron por espectrometría de absorción atómica con llama de aire-acetileno y horno de grafito (Thermo Elemental Solaar M5) previa digestión con agua regia (3:1 v/v, HCl-HNO_3) y H_2O_2 . El control de calidad de los análisis incluyó la realización de blancos ($n=8$ <LD), duplicados ($n=3$ <10%) y análisis de material de referencia certificado (CRM020-050 RTC= $89\pm 27\%$).

Resultados

Parámetros de calidad de agua

En términos generales, las estaciones fueron muy someras (<1,5 m), con aguas alcalinas (pH: $8,8\pm 0,4$), de elevada conductividad ($5,2\pm 1,8$ mS/cm) y turbidez (465 ± 236 NTU) y bien oxigenadas ($9,8\pm 2,1$ mg/L). Considerando el cauce principal, el pH y la turbidez presentan una tendencia decreciente significativa desde la cabecera a la desembocadura. El máximo de conductividad se registró en la Laguna de Bragado (11,2 mS/cm), una laguna somera situada aguas abajo de la ciudad de Bragado (~33000 habitantes). Los arroyos Chivilcoy y Las Flores presentaron los valores más bajos de turbidez (46 y 63 NTU, respectivamente) y la desembocadura del Salado un máximo atípico (784 NTU). Esto puede ser debido a la resuspensión del material depositado por la escasa profundidad y reducido cauce ya que en condiciones normales la mayor parte del agua fluye principalmente a través del canal aliviador y del Canal 15 (Carol et al., 2014; Figura 1).

Contenido de COT y concentración de metales

El contenido de COT del MPS resultó significativamente superior y más homogéneo que el de los sedimentos ($7,4\pm 2,5$; coef. variación= 33% vs $1,4\pm 1,1$, coef. variación= 81%), con una tendencia decreciente hacia la desembocadura. El contenido de COT de los sedimentos presenta un incremento en el sector medio de la cuenca (2,3-3,9%; estaciones 7-12).

La tabla 1 presenta la concentración de metales en el MPS y sedimentos. Las concentraciones de metales pesados en el MPS son significativamente mayores que las registradas en sedimentos reflejando la naturaleza más fina del material transportado en suspensión respecto del material depositado en el fondo. Las concentraciones de metales pesados en el MPS son relativamente homogéneas (coef. variación <40%) y 1,5-9,6 veces más bajas que las concentraciones medias mundiales reportadas por Viers et al., 2009 (Tabla 1). La excepción fue el Arroyo Chivilcoy, donde se registraron concentraciones de Zn (102 $\mu\text{g/g}$), Cu (26 $\mu\text{g/g}$) y Pb (47 $\mu\text{g/g}$) que duplican los valores promedios de la cuenca.

Las concentraciones de metales en sedimentos superficiales son generalmente inferiores a los valores guías canadienses de calidad de sedimento para la protección de la vida acuática (CCME, 2001; tabla 1), consistentes con los valores reportados previamente por Tatone et al., 2015 en su desembocadura en la Bahía Samborombón. Coincidente con lo observado en el MPS, en los sedimentos del Arroyo Chivilcoy, se registraron concentraciones máximas de Zn (190 $\mu\text{g/g}$), Cu (64 $\mu\text{g/g}$) y Pb (29 $\mu\text{g/g}$) que son las únicas que superan en el caso del Zn y Cu los niveles guías de calidad de sedimentos (123 y 35,7 $\mu\text{g/g}$, respectivamente; Figura 2).

Tabla 1. Concentración de metales en el MPS y sedimentos superficiales ($\mu\text{g/g}$, Fe: mg/g)

Estación	MPS							Sedimentos						
	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cr	Ni	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cr	Ni
1- Laguna El Chañar	21	1063	71	15	29	13	8.6	9.5	393	31	8.4	3.9	4.3	2.6
2- Laguna Mar Chiquita	17	946	62	10	22	12	7.6	6.8	125	15	3.4	2.1	3.1	1.8
3- Laguna de Gómez	17	873	64	10	23	11	7.3	12	178	22	6.2	3.6	4.2	2.7
4- Junín	18	953	45	11	21	11	7.2	12	135	26	8.9	4.0	3.9	3.4
5- Laguna Carpincho	18	963	65	10	24	11	7.7	15	231	33	8.7	6.3	5.8	3.4
6- RN7 O'Higgins	17	876	55	11	24	12	7.2	12	376	42	9.8	6.0	5.0	3.1
7- Laguna de Bragado	14	1153	33	9.4	25	9.2	5.9	16	909	42	12	5.4	6.1	4.8
8- RN5 Alberti	15	770	48	10	22	10	6.5	8.9	321	33	9.1	4.8	4.4	3.1
9- RP51 Chivilcoy	15	904	46	10	22	10	6.0	10	423	37	9.7	5.2	4.7	3.8
10- Arroyo Chivilcoy	18	1503	102	26	47	18	6.3	9.1	842	190	64	29	13	3.7
11- RP30 N. de la Riestra	16	860	48	10	22	10	6.2	16	497	47	12	6.6	6.4	5.2
12- RN205 Roque Pérez	15	787	47	10	20	11	6.1	13	391	38	10	6.1	5.6	4.1
13- Arroyo Saladillo	18	1099	40	11	15	11	6.6	11	270	28	7.0	4.6	4.1	2.9
14- Arroyo Las Flores	11	1704	15	8.5	10	7.6	3.8	17	386	31	11	4.8	5.8	4.6
15- RN3 Monte	21	926	47	13	20	15	7.8	18	297	33	12	5.5	5.7	5.0
16- General Belgrano	21	1057	49	12	20	14	7.9	18	305	34	12	5.7	5.4	5.2
17- RP57 Lezama	21	1161	37	12	18	13	7.5	22	393	44	15	6.3	6.0	6.3
18- RP2 Guerrero	21	1160	40	12	22	12	7.7	22	472	46	14	8.3	6.4	6.2
19- RP11 Río Salado	38	1756	57	18	38	34	15	32	734	63	20	14	13	13
20- RP11 Aliv. Río Salado	36	1427	57	16	34	33	15	36	830	72	22	15	14	14
21- RP11 Canal 15	23	1424	42	15	21	16	8.6	18	417	31	7.6	5.6	5.1	4.3
22- Canal 15 desemb.								36	622	70	22	15	14	14
Promedio	20	1112	51	12	24	14	7.8	17	434	46	14	7.7	6.6	5.4
DE	6.5	290	17	3.8	7.8	6.9	2.7	8.3	225	35	12	6.0	3.3	3.6
Promedio mundial ¹	58	1679	208	76	61	130	75							
Niveles guías ²										123	35.7	35	37.3	

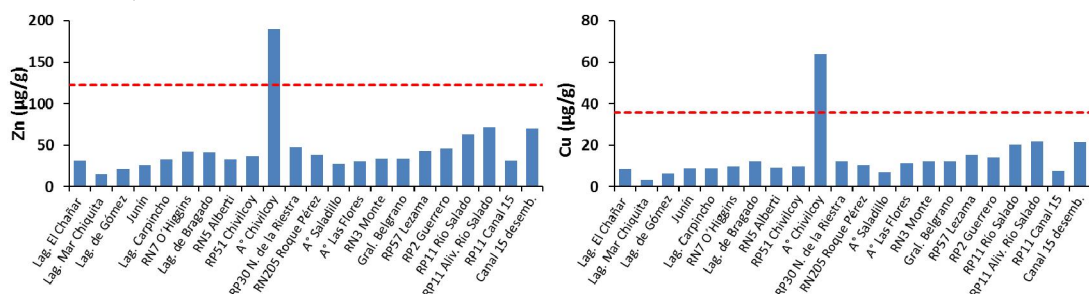
¹ Viers et al., 2009


Figura 2. Concentración de metales en sedimentos superficiales (líneas punteadas horizontales indican valores guías de calidad de sedimento)

Todos los metales estudiados del cauce principal presentaron una fuerte correlación entre sí ($r=0,82-0,99$) y con el contenido de arcillas de los sedimentos ($r = 0,89-0,97$) indicando una distribución de metales similar, fuertemente influenciada por la distribución de arcillas. La concentración de metales mayoritarios y trazas en sedimentos presenta una tendencia general de aumento hacia la desembocadura, sin embargo, el gradiente de la textura de los sedimentos es inverso, con tamaños más finos en el mismo sentido (Figura 3). Al normalizar las concentraciones por el contenido de arcillas, las concentraciones son relativamente homogéneas, sin una tendencia espacial definida.

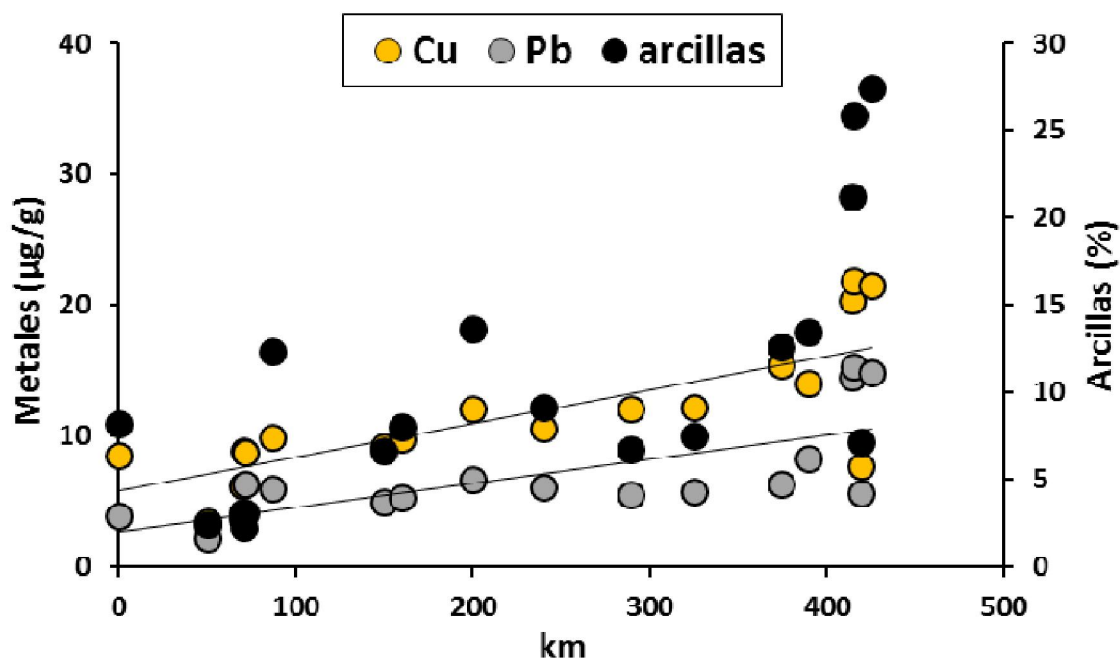


Figura 3. Variación de los metales y las arcillas desde la cabecera a la desembocadura del Río Salado

Conclusiones

El material particulado en suspensión del Río Salado está enriquecido en metales respecto a los sedimentos superficiales pero con concentraciones más bajas que las concentraciones medias mundiales, sugiriendo un limitado impacto antrópico en la cuenca. Solo en el Arroyo Chivilcoy, ubicado aguas abajo de la ciudad de Chivilcoy (~55000 habitantes- importante parque industrial), se registraron elevadas concentraciones de Zn, Cu y Pb en ambas matrices, reflejando el fuerte impacto antrópico en este afluente del Río Salado. Las concentraciones de metales en sedimentos superficiales son inferiores a los valores guías de calidad de sedimentos y su distribución esta significativamente influenciada por la distribución de arcillas.

Bibliografía

- Carol, E.S., Braga, F., Kruse, E.E., Tosi, L.,** 2014. A retrospective assessment of the hydrological conditions of the Samborombón coastland (Argentina). *Ecological Engineering*. Volumen (67): 223–237.
- CCME,** 2001. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables*. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environments, Winnipeg.
- Gabellone, N.A., Claps, M.C. Solari, L.C., Neschuk, N.C.,** 2005. Nutrients, conductivity and plankton in a landscape approach to a Pampean saline lowland river (Salado River, Argentina). *Biogeochemistry*. Volumen (75): 455–477.
- Gabellone, N.A., Solari, L., Claps, M., Neschuk, N.,** 2008. Chemical classification of the water in a lowland river basin (Salado River, Buenos Aires, Argentina) affected by hydraulic modifications. *Environmental Geology*. Volumen (53): 1353-1363.
- Tatone, L., Bilos, C., Skorupka, C., Colombo, J.C.,** 2015. Trace metal behavior along fluvio-marine gradients in the Samborombón Bay, outer Río de la Plata estuary, Argentina. *Continental Shelf Research*. Volumen (96): 27-33.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J.,** 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of the Total Environment*. Volumen (407): 853-868.



COMPOSICION TEXTURAL DEL SEDIMENTO SUSPENDIDO Y DE CAUCE A LO LARGO DE LA CUENCA DEL RÍO SALADO

TEXTURAL COMPOSITION OF SUSPENDED AND BED SEDIMENTS ALONG THE SALADO RIVER BASIN

Romero, Camila Lucía^{1,4}; Colavita, Micaela^{1,3}; Massenzio, Antonella^{1,3}; Colombo, Juan Carlos^{1,3}.

¹Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica, FCNyM-UNLP, ² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), ³ Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), ⁴ Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT)

cr.camilaromero@gmail.com

Resumen

La composición textural del sedimento suspendido (SS) y de los sedimentos colectados en 21 sitios, incluyendo lagunas, arroyos y cauce principal del Río Salado fue determinada por difracción láser (CILAS 990L). La composición granulométrica del SS muestra predominio de partículas menores a 31 μm sin variaciones significativas entre los cuerpos de agua, ni a lo largo del cauce principal. En contraste, los sedimentos de fondo tienen una composición diferencial entre las lagunas (areno-limosas; fracción modal 87,6 μm) y el cauce principal (limo-arenosos, fracción modal 63,1 μm) mientras que los arroyos afluentes presentan una granulometría similar a las lagunas (areno-limosos, fracción modal 82,8 μm). A lo largo del cauce del río hay variaciones en el contenido de arcilla, limo y arena, reflejando distintas condiciones de transporte, sedimentación y variaciones sedimentológicas de las unidades geomorfológicas en las que se desarrolla la red de drenaje.

Palabras clave: sedimentos, material particulado suspendido, granulometría, Río Salado.

Introducción

Los ríos transportan el 89 % del aporte de sedimentos desde el continente hacia los océanos, ya sea como material en suspensión o carga de fondo (Sivitsky et al., 2003), con un balance entre erosión, transporte y deposición controlado por el flujo hídrico y por parámetros hidrodinámicos, como la tensión de corte sobre el lecho, la velocidad de la corriente, morfología del cauce y las propiedades del sedimento. Las arcillas y los limos son componentes principales de la carga suspendida (Walling y Moorehead; 1987, Ongley; 1992), con una distribución de tallas relativamente homogénea (Fleming y Poodle, 1970), aunque existen variaciones estacionales y especialmente durante fuertes tormentas (Ongley et al., 1981; Peart y Walling, 1982; Bogen, 1992).

La cuenca del Río Salado se extiende por 650 km, en las provincias de Santa Fe (80 km) y Buenos Aires (570 km) a lo largo de la Pampa Deprimida, compuesta por sedimentos loésicos Cretácicos, Terciarios, Plio-Pleistocenos y Pleistocenos depositados sobre basamento cristalino Precámbrico (Kemp y Zárate; 2000). La red fluvial está compuesta por cañadas y lagunas que se desarrollan en las cuencas de deflación labradas sobre los sedimentos loésicos y en depresiones de interduna. Esta red es generada por canales alóctonos siendo su colector un paleocauce del Río Tercero, el cual recorre la cuenca en sentido NO-SE desde Venado Tuerto hasta salir de la provincia de Santa Fe en la localidad de Teodelina, donde el Río Salado tiene sus nacientes.

En este trabajo se realiza el análisis textural del sedimento suspendido (SS) y de cauce del Río Salado con el objeto de caracterizar su composición y variabilidad asociada a las características morfológicas e hídricas de la cuenca.

Materiales y Métodos

En tres campañas realizadas en agosto, septiembre y noviembre de 2018 a lo largo de la cuenca (Figura 1), se visitaron 21 estaciones para la recolección de muestras de agua (botellas

de 500 ml) y sedimentos superficiales (0-3 cm con draga Van Veen Hydro Bios de acero inoxidable). El material colectado fue refrigerado y transportado al laboratorio.

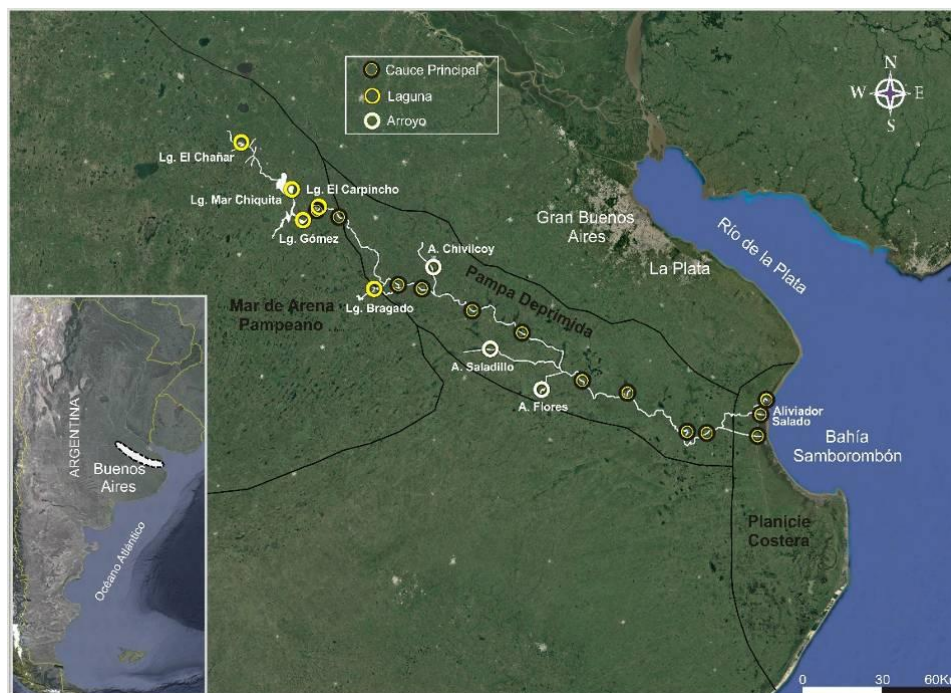


Fig.1 -Área de estudio y localización de las estaciones de muestreo.

La composición granulométrica del sedimento suspendido y de fondo se determinó con un analizador de tamaño de partículas por difracción láser (0,3 a 500 μm ; CILAS 990 L) previa dispersión con hexametáfosfato de sodio. El equipo fue programado para determinar las tallas de partícula según la escala de Udden-Wentworth: arcillas (<3,9 μm), limos muy finos (3,9 – 7,8 μm), limos finos (7,8 – 15 μm), limos medios (15 – 31 μm), limos gruesos (31- 44 μm), arenas muy finas (62 – 125 μm), arenas finas (125 – 250 μm) y arenas medias (250 – 500 μm). Los sedimentos de fondo se clasificaron según el diagrama de Folk (1980).

Resultados

La composición granulométrica del SS (Figura 2) está dominada por partículas menores a 31 μm , predominando los limos muy finos (3,9 – 7,8 μm ; 22 \pm 4%) y finos (7,8 – 15 μm ; 27 \pm 8%) con modas entre 9,5 - 13,5 μm (promedio modal: 11 \pm 4 μm). A lo largo del curso del Río Salado no hay importantes variaciones en la talla del SS. Las excepciones más significativas, en cuanto a la moda, son la Laguna Bragado y Aliviador Salado con modas en fracción arcilla (moda: 3,8; 2,3 μm , respectivamente) y el Arroyo Chivilcoy con moda en tamaño limo medio (moda: 21 μm).

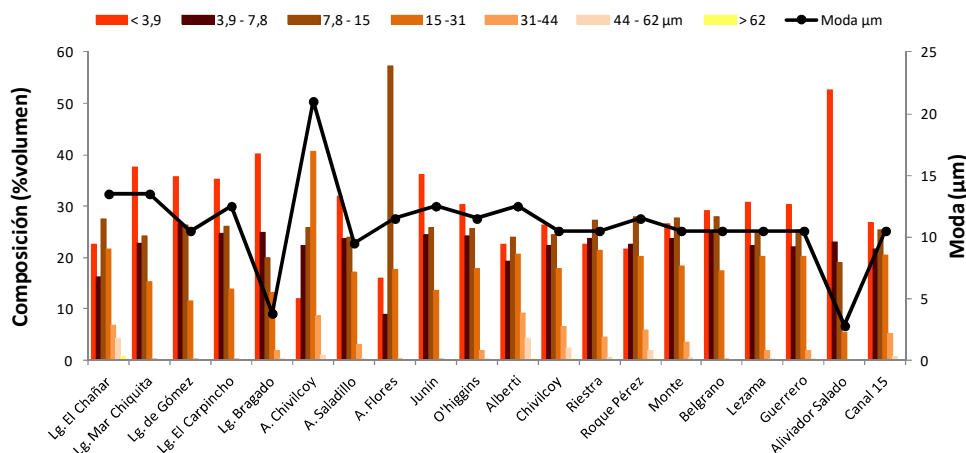
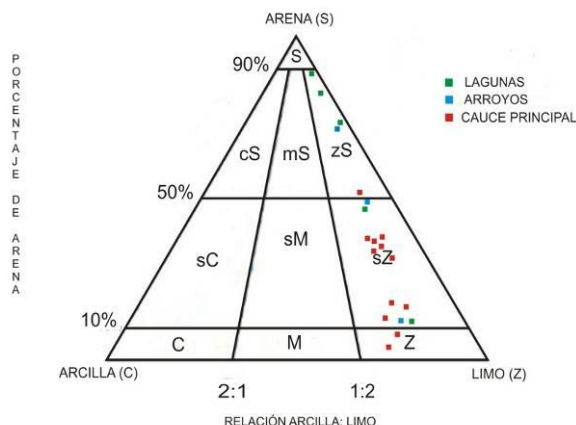


Fig. 2 -Composición granulométrica del sedimento suspendido.

Como cabe esperar, en contraste con el SS, los sedimentos de cauce presentan textura más gruesa (Figura 3, 4) con predominio de limos y arenas ($15 - 31 \mu\text{m}$, $14 \pm 6\%$; $44 - 62 \mu\text{m}$, $12 \pm 5\%$; $62 - 125 \mu\text{m}$, $30 \pm 17\%$), con diámetros modales entre $42,5 - 106 \mu\text{m}$ (promedio modal: $72 \pm 26 \mu\text{m}$). Asimismo, la variación espacial muestra claras diferencias texturales entre las estaciones, principalmente debido al contenido de arena. Las lagunas presentan un contenido de arena mayor, con sedimentos areno-limosos ($62 - 125 \mu\text{m}$; $59,5\%$) respecto a los arroyos que tienen un contenido de arena menor ($62 - 125 \mu\text{m}$; 40%), mientras que en los sedimentos del cauce principal esta fracción disminuye aún más, con sedimentos limo-arenoso ($62 - 125 \mu\text{m}$; 29%).



Referencias

S: Arena s: Arenoso Z: Limo z: Limoso M: Lodo m: Lodoso C: Arcilla c: Arcilloso

Fig. 3 -Clasificación textural de los sedimentos de cauce.

Las excepciones más significativas son, la Laguna Bragado que presenta una composición granulométrica más fina que las demás lagunas, es limo-arenosa con predominio de limos medios ($15 - 31 \mu\text{m}$; 24%); el Arroyo Chivilcoy que es limo-arenoso, también con predominio de limos medios ($15 - 31 \mu\text{m}$; 20%) y la estación Aliviador Salado (moda: $11,5 \mu\text{m}$) que muestra una mayor proporción de arcillas y limos (26% y 72% , respectivamente).

Las diferencias granulométricas entre las lagunas posiblemente se relaciona con la composición de las unidades litológicas sobre las que se desarrollan y con la ubicación a lo largo del cauce del Río Salado. La laguna Bragado se encuentra a mayor distancia desde la cabecera, aislada del cauce principal del río recibiendo aportes hídricos y sedimentarios de otros afluentes, mientras que, las lagunas El Chañar, Mar Chiquita, Gómez y Carpincho se encuentran aguas arriba, cercanas entre sí y sobre el cauce del río (Figura 1). El mayor contenido de arenas en las lagunas respecto a los arroyos y al cauce principal podría deberse a que las lagunas muestreadas se ubican en la naciente del Río Salado, en la región medanesa del noroeste de la provincia de Buenos Aires. Esta región presenta una dominancia de depósitos eólicos y fue caracterizada como el Mar de Arena Pampeano (Iriondo, 1999; Iriondo y Kröhling, 2007; Figura 1). La actividad eólica depositó secuencias (10 a 12 m) compuestas por limo grueso arenoso y arena fina limosa (Iriondo et al., 2009) donde fueron labradas las lagunas.

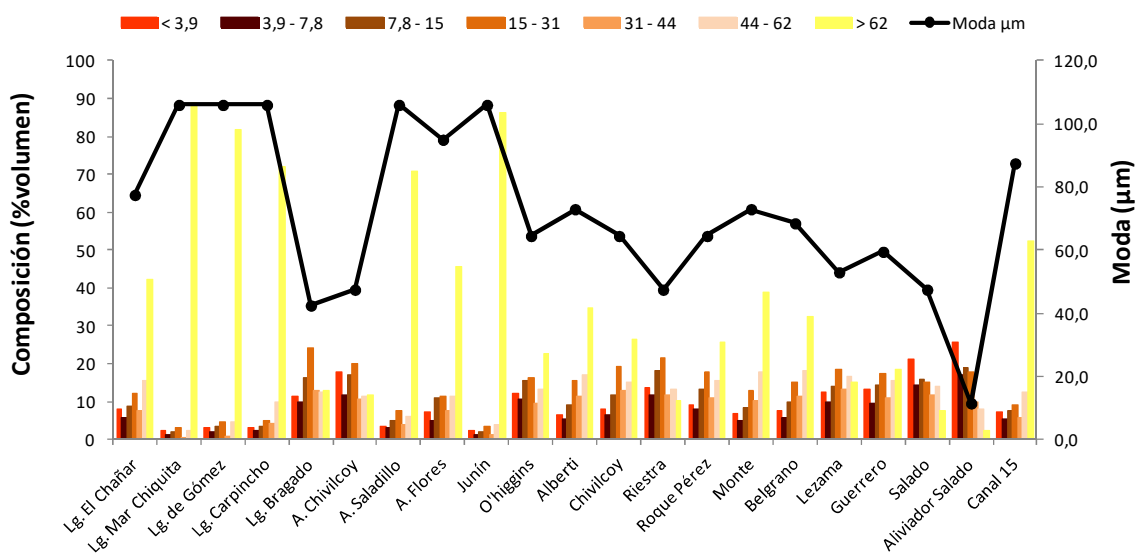


Fig. 4 -Composición granulométrica del sedimento de fondo.

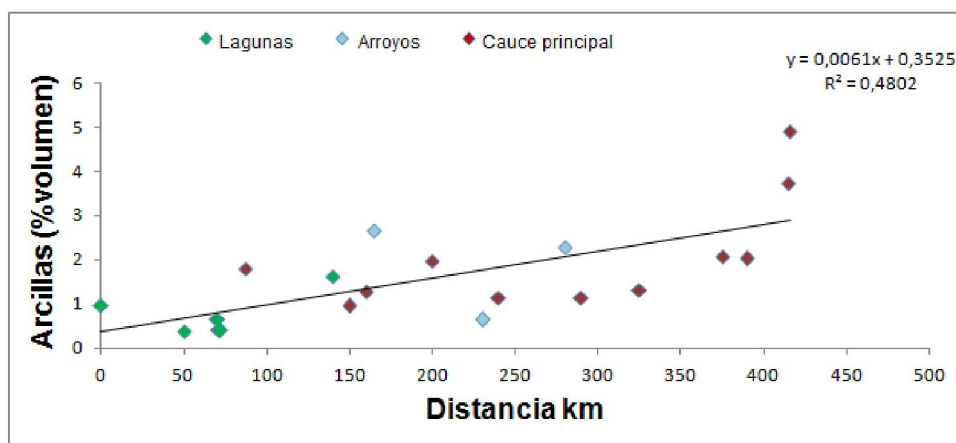


Fig. 5 -Relación de la fracción arcillas con la distancia.

Para evaluar la variabilidad a lo largo del cauce, se calculó la correlación entre las distintas clases de talla del sedimento y la distancia desde la cabecera. Se observa una mejor correlación para las arcillas que, excepto el Canal 15 con mayor contenido de arena por erosión de cordones litorales (excluido), aumentan hacia la desembocadura, posiblemente debido a la retención preferencial del material más grueso en lagunas y bañados a lo largo del cauce (Figura 5).

Conclusiones

La composición granulométrica del SS está dominada por partículas menores a 31 μm con una distribución relativamente homogénea a lo largo de la cuenca, probablemente reflejando fuentes comunes de material y procesos hidrodinámicos consistentes a lo largo del curso. En contraste, la composición granulométrica de los sedimentos de cauce está dominada por tallas más gruesas 42,5-106 μm con importantes variaciones espaciales, principalmente por el contenido de arena, reflejando distintas condiciones de transporte, sedimentación y roca madre.

Bibliografía

- Bogen, J.** 1992. Monitoring grain size of suspended sediments in rivers in Bogen J., Walling D. E. and Day, T. J. (Eds) Erosion and Sediment Transport Monitoring Programmes in River Basins, Proc. of Oslo Symp.. IAHS Publ. No. 210. pp. 183-190.
- Fleming, G., Poodle, T.,** 1970. Particle size of river sediments. J. Hydr. Div. ASCE, 96,431-439.
- Folk, R. L.** 1980. Petrology of sedimentary rocks. Library of Congress Catalog Card Number 80-83557. ISBN Number 0-91469-14-9.
- Iriondo, M.,** 1999. Climatic changes in the South American plains: Records of a continent-scale oscillation. Quat. Int., 57/58: 93-112.
- Iriondo, M., Kröhling, D.,** 2007. Geomorfología y sedimentología de la cuenca Superior del Río Salado (Sur de Santa Fe y Noroeste de Buenos Aires, Argentina). Lat. Am. J. Sedimentol. Basin. Anal., 14 (1): 1-23.
- Iriondo, M., Brunetto, E., Kröhling, D.,** 2009. Historical climatic extremes as indicators for typical scenarios of Holocene climatic periods in the Pampean plain. Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol., 283: 107-119.
- Kemp, R., Zarate, M.,** 2000. Pliocene pedosedimentary cycles in the southern Pampas, Argentina. Sedimentology. 47, 3-14.
- Walling, D. E., Moorehead, P. W.,** 1987. Spatial and temporal variation of the particle size characteristics of fluvial suspended sediment. Geogr. Ann. 69A, 47-59.
- Ongley, E. D., Bynoe, M. C., Percival, J. B.,** 1982. Physical and geochemical characteristics of suspended solids, Wilton Creek, Ontario, Can. J. Earth Sci. 18, 1365-1379.
- Syvitski, J.P.M., Peckham, S.D., Rachael Hilberman, R. y Mulder, T.,** 2003. Predicting the terrestrial flux of sediment to the global ocean: a planetary perspective. Sediment. Geol. 162, 5-24.



EVALUACIÓN DEL EFECTO DE SALES DE Zn SOBRE LA ANATOMÍA DE RAÍCES DE *SCHOENOPLECTUS CALIFORNICUS*

EVALUATION OF THE EFFECT OF Zn SALTS ON ROOT ANATOMY OF *SCHOENOPLECTUS CALIFORNICUS*

Arnedillo, G.; Arreghini, S.; Serafini, R.; Auguet, S.; Iorio, AF de

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Agronomía, Departamento de Recursos Naturales y Ambiente, Cátedra de Química Inorgánica y Analítica, Av. San Martín 4453 (1417), CABA

arnedill@agro.uba.ar

Resumen

El Zn es un micronutriente y también un importante contaminante en los ecosistemas acuáticos. El objetivo del ensayo fue evaluar los efectos de sales de Zn sobre el crecimiento radicular y la captación del metal por *Schoenoplectus californicus*, macrófita nativa frecuente en arroyos de la región. Se expusieron plantas a soluciones de sales de Zn en dos concentraciones (50ppm y 100ppm). Se evaluaron elongación radicular, captación de Zn y sorción sobre la superficie radicular. La tasa de elongación fue afectada por altas concentraciones de Zn y por el contraíón de la sal utilizada. El agregado de Zn al sistema aumentó su concentración en raíces, aunque el factor de bioconcentración tendió a disminuir. La coprecipitación de Zn con óxidos de Fe sobre las raíces, inducidas por las condiciones óxicas asociadas a la pérdida radial de oxígeno y al desarrollo del aerénquima, constituirían la primer barrera para atenuar el ingreso de metales tóxicos.

Palabras clave: Humedales, *Schoenoplectus californicus*, zinc, alteraciones anatómicas.

Introducción

Las zonas riparias de humedales son ecosistemas sometidos a procesos de inundación y sedimentación, donde las características aeróbicas/anaeróbicas fluctuantes del ambiente sedimentario favorecen el establecimiento de especies vegetales con rasgos ecofisiológicos distintivos, que les permiten tolerar los cambios en las condiciones redox mediante una serie de adaptaciones (Khan et al., 2016).

Los ecosistemas acuáticos reciben elementos potencialmente tóxicos que pueden acumularse y/o transferirse hacia distintos compartimentos del sistema (aguas superficiales, subterráneas, sedimentos, biota). El zinc es considerado uno de los principales contaminantes de origen industrial y de la actividad pecuaria intensiva, por su alta movilidad y toxicidad (Nicholson et al., 1999; Mateos-Naranjo et al., 2014). Los humedales se caracterizan por reciclar los excesos de nutrientes y contaminantes que ingresan al ecosistema (Khan et al., 2016).

En los humedales, las macrófitas arraigadas captan los metales disponibles en el ambiente principalmente por vía radicular (Auguet et al., 2017). La inmovilización de metales en la biomasa subterránea puede ser considerada una estrategia de tolerancia para prevenir su traslocación hacia las estructuras aéreas más sensibles (Stoltz y Greger, 2002), disminuyendo secundariamente su movilidad hacia otros compartimentos del ecosistema (Arreghini et al., 2017). *Schoenoplectus californicus* (C. A. Mey) Sójak (junco) es una macrófita arraigada nativa de la familia Ciperaceae y tolerante a concentraciones altas de metales (Arreghini et al., 2017).

El objetivo del ensayo fue evaluar los efectos de sales de Zn sobre el crecimiento radicular y la captación del metal por *S. californicus*, macrófita nativa frecuente en arroyos de la región.

Materiales y Métodos

Se colectaron plantas de *S. californicus* de un sitio no contaminado, la ribera del arroyo Durazno (provincia de Buenos Aires) (Arreghini et al., 2007) (Fig. 1.a), y se aclimataron a las condiciones experimentales durante un mes en recipientes plásticos con agua corriente, sedimentos del sitio de recolección y a temperatura ambiente. Posteriormente, los rizomas y las

raíces se lavaron con agua corriente. Se prepararon recipientes plásticos que constituyeron cada uno una unidad experimental. Se realizaron tratamientos con sales de ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y ZnSO_4 , en dos concentraciones del metal, 50 mgZn/L y 100 mgZn/L, agregadas mediante una única aplicación al inicio del ensayo. Los controles contenían los iones no metálicos de las sales de Zn, para evaluar el efecto de los contraiones. Se expusieron las plantas durante 30 días. Cada unidad experimental contó con solución nutritiva Hoagland como medio de crecimiento. Para evaluar la tasa de crecimiento radicular, las raíces fueron individualizadas con anillos de diferentes colores y se midió semanalmente la longitud.

Al término del ensayo las plantas se separaron en raíces, rizomas y vástagos y se lavaron con agua corriente y agua destilada. Se secaron en estufa a 70°C hasta peso constante y se pesaron. Para determinar el Zn en raíces el material seco fue molido y digerido mediante mineralización ácida con HNO_3 y HClO_4 concentrados. Se tomaron muestras de la solución de exposición para determinar la concentración total de Zn, previa mineralización ácida con HNO_3 , HClO_4 y HCl (APHA, 1992). Todas las determinaciones de metales pesados se realizaron con un espectrofotómetro de Absorción Atómica (Perkin Elmer AAnalyst 200). Para evaluar la captación del metal por las macrófitas se calculó el factor de bioconcentración (BCF, por su sigla en inglés) como la relación de la concentración de metal en raíz y la concentración de metal en agua. Se determinó la concentración de Fe y Zn sorbidos sobre la superficie de raíces de los tratamientos con Cl^- mediante la extracción con DCB, según Taylor y Crowder (1983).

Resultados

La tasa de elongación de la raíz suele ser aceptada como un indicador de tolerancia para muchas especies vegetales, y se ha reportado la sensibilidad de este método a iones metálicos como el Zn, Pb, Cd, Cr, Cu, entre otros. Este método se basa en la medición de la longitud de las raíces de plantas o semillas crecidas en el medio de tratamiento y su comparación con las crecidas en un medio control. La tasa de elongación (mm/día) de raíces de *S. californicus* resultó sensible al contraión de la sal utilizada. Entre los tratamientos controles de sales, sólo C_{Cl} mostró una tasa de elongación similar a la de C (sólo medio nutritivo, sin agregado de sales), mientras que en C_{NO_3} , Zn50NO_3 , C_{SO_4} y Zn100SO_4 las tasas promedio de elongación de raíz fueron mayores (Fig. 1.b). Esto sugiere un efecto promotor del crecimiento en los tratamientos con agregado de nutrientes (nitrógeno y azufre).

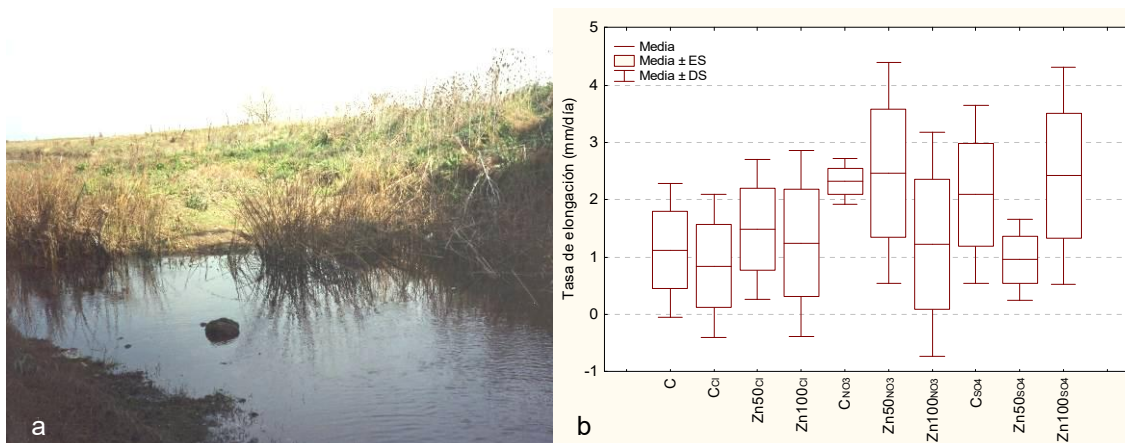


Figura 1. Arroyo Durazno (a) y diagrama de cajas con la media, la media \pm el error estándar, la media \pm el desvío estándar y los valores atípicos de la tasa de elongación de raíces de los distintos tratamientos (b).

Las concentraciones de Zn en el agua del tratamiento control C y los tratamientos control de cada sal (C_{Cl} , C_{NO_3} y C_{SO_4}) no difirieron significativamente entre sí ($0,28 \pm 0,04$ mgZn/L). Las concentraciones de Zn en agua de los tratamientos con agregado de metal difirieron entre sí y con los tratamientos control. Las concentraciones más altas de Zn se encontraron en los tratamientos Zn100_{Cl} y $\text{Zn100}_{\text{SO}_4}$ ($p < 0,05$), mientras que la concentración del tratamiento $\text{Zn100}_{\text{NO}_3}$ no difirió significativamente de la de los tratamientos Zn50_{Cl} y $\text{Zn50}_{\text{SO}_4}$, y la concentración de Zn del tratamiento $\text{Zn50}_{\text{NO}_3}$ fue la menor de todos los tratamientos con agregado del metal ($p < 0,01$) (Fig. 2.a). En las raíces, la concentración de Zn de los tratamientos con metal agregado fue significativamente mayor a la de los tratamientos control

($p < 0,01$); entre estos últimos, las raíces del tratamiento C_{Cl} mostraron la concentración más baja (Fig. 2.b). En el tratamiento con agregado de Zn en la forma de sal de nitrato ($Zn50_{NO_3}$ y $Zn100_{NO_3}$) la concentración de Zn en raíz fue mayor (aunque no se observaron diferencias significativas) que en los tratamientos con sales de cloruro y de sulfato (Fig. 2.b). Dado que en los tratamientos con sal de nitrato se registraron además las menores concentraciones de Zn en agua (Fig. 2.a), esto permite sugerir que las altas concentraciones de este nutriente podrían promover la captación del metal por parte de las raíces.

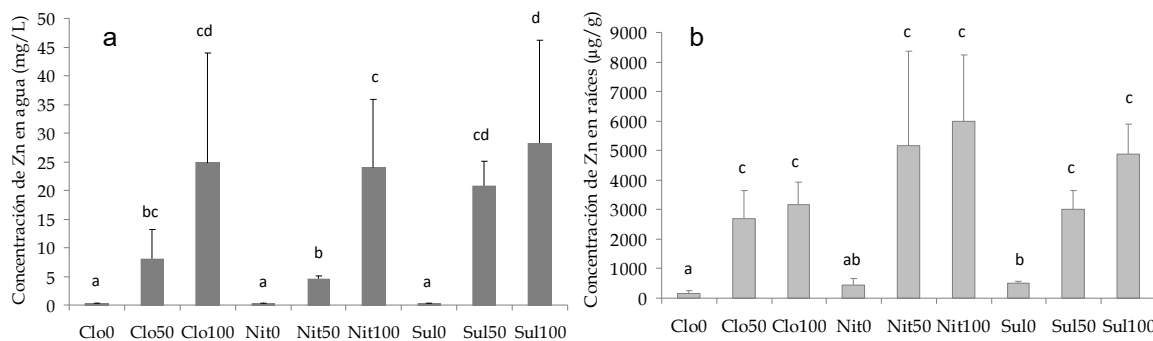


Figura 2. Concentración total de Zn en agua (a) y en raíces (b) de los tratamientos al término del ensayo.

Si bien el agregado de Zn en el sistema aumentó la concentración de este metal en la raíz, este incremento no fue proporcional a la dosis suministrada. En los distintos tratamientos se observó una tendencia general a la disminución del factor de bioconcentración con el incremento de la concentración en el medio. Esta disminución podría ser el resultado tanto de una saturación de los sitios de unión del metal en la raíz o bien de un conjunto de estrategias de respuesta por parte de la planta para prevenir la captación del metal y su traslocación hacia estructuras más sensibles. Por otra parte, se observaron diferencias en los valores de BCF calculados para las distintas sales, encontrándose para las plantas crecidas en los tratamientos con el anión nitrato valores marcadamente mayores en comparación con los de las plantas crecidas con sales de cloruro y de sulfato (Tabla 1).

Tabla 1. Valores de BCF de los distintos tratamientos.

C_{Cl}	$Zn50_{Cl}$	$Zn100_{Cl}$	C_{NO_3}	$Zn50_{NO_3}$	$Zn100_{NO_3}$	C_{SO_4}	$Zn50_{SO_4}$	$Zn100_{SO_4}$
619±278	499±429	170±94	1737±767	1112±666	298±156	1884±174	150±51	212±98

La pérdida radial de oxígeno favorece la oxidación del Fe^{2+} (de mayor solubilidad y movilidad ambiental) y su precipitación como óxidos hidratados de Fe^{3+} ($Fe^{3+}OOH$) sobre la superficie de las raíces, donde nutrientes esenciales como P o micronutrientes metálicos potencialmente tóxicos a elevadas concentraciones como el Zn pueden ser retenidos secundariamente por procesos de complejación y coprecipitación.

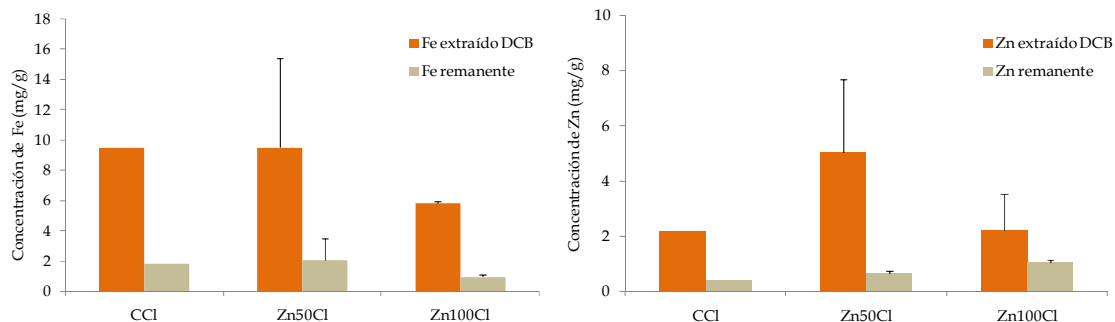


Figura 3. Concentraciones de Fe y Zn en las placas de Fe (extraído con DCB) e internalizadas (remanente) de raíces de *S. californicus* de los tratamientos con Cl^- .

La extracción con DCB permitió estimar la concentración de Fe sorbido sobre las raíces (placas de Fe), no observándose diferencias significativas entre los tratamientos. No obstante, en Zn100_{Cl} la concentración media (5,9 mgFe/g) fue menor que en los restantes tratamientos (9,5 mgFe/g). En todos los casos la concentración de Fe remanente (no extraíble por DCB) fue aproximadamente de 2 mg/g (Fig. 3). Se encontró además una mayor concentración de Zn en las placas de hierro (extraídas con DCB), alcanzándose valores entre 2,2 y 5 mgZn/g. En todos los casos estos valores resultaron superiores a la concentración de Zn remanente. Estos resultados sugieren la existencia de mecanismos de atenuación del ingreso de metales potencialmente tóxicos (Fe^{2+} y Zn^{2+}) hacia el interior de las células de la raíz, mediados por la pérdida radial de oxígeno y el desarrollo de aerénquima que induce la formación de las placas de hierro.

Conclusiones

La tasa de elongación resultó sensible al contraión de la sal utilizada, notándose un incremento en presencia de nutrientes como N y S. La presencia de nitrato como contraión tendió a promover la captación de Zn en las raíces y una mejor condición en el estado de éstas comparadas con las crecidas en sales de cloruro o sulfato. El agregado de Zn al sistema promovió un aumento de la concentración del metal en los tejidos radiculares, aunque en menor proporción a la encontrada en el medio (disminución de BCF). La coprecipitación de metales, inducida por las condiciones óxicas radiculares asociadas a la pérdida radial de oxígeno y al desarrollo del aerénquima, constituiría la primer barrera que presentaría la planta para atenuar el ingreso de metales tóxicos. La tolerancia de *Schoenoplectus californicus* a concentraciones de metal superiores a las encontradas en sitios no contaminados puede ser el resultado de un conjunto de factores ambientales y propios de la planta que facilitan su desarrollo en ambientes contaminados.

Bibliografía

- APHA - AWWA - WPCF.** 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ed. Díaz de Santos. S. A. Madrid, España.
- Arreghini S, de Cabo L, Seoane R, Tomazin N, Serafini R, Iorio AF de.** 2007. A methodological approach to water quality assessment in an ungauged basin, Buenos Aires, Argentina. *Geojournal* 70: 281-288.
- Arreghini S, de Cabo L, Serafini R, Iorio AF de.** 2017. Effect of the combined addition of Zn and Pb on partitioning in sediments and their accumulation by the emergent macrophyte *Schoenoplectus californicus*. *Environmental Science and Pollution Research* 24(9): 8098-8107.
- August S, Arreghini S, Serafini R, Arambarri A, Iorio AF de.** 2017. Efecto del stress por plomo en *Ludwigia peploides* e *Hydrocotyle ranunculoides*. *Biología Acuática* 32: 1-15.
- Khan N, Seshadri B, Bolan N, Saint CP, Kirkham MB, Chowdhury S, Yamaguchi N, Lee DY, Li G, Kunhikrishnan A, Qi F, Karunanithi R, Qiu R, Zhu Y-G, Syu CH.** 2016. Root Iron Plaque on Wetland Plants as a Dynamic Pool of Nutrients and Contaminants. *Advances in Agronomy*, 1-96.
- Mateos-Naranjo E, Castellanos EM, Perez-Martin A.** 2014. Zinc tolerance and accumulation in the halophytic species *Juncus acutus*. *Environmental and Experimental Botany* 100: 114-121.
- Nicholson FA, Chambers BJ, Williams JR, Unwin RJ.** 1999. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technology* 70:23-31.
- Stoltz E, Greger M.** 2002. Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. *Environmental and Experimental Botany* 47: 271-280.
- Taylor G, Crowder A.** 1983. Use of the DCB technique for extraction of hydrous iron oxides from roots of wetland plants. *American Journal of Botany* 70(8): 1254-1257.



IMPORTANCIA DEL MONITOREO AMBIENTAL PARA LA TOMA DE DECISIONES SOBRE UN RECURSO HÍDRICO DEL SUDOESTE BONAERENSE

IMPORTANCE OF ENVIRONMENTAL MONITORING FOR DECISION-MAKING ABOUT A WATER RESOURCE OF THE SOUTHWEST OF BUENOS AIRES PROVINCE

Fernández, Sandra N.^{1, 2}; Weis, Carlos F.¹; Flores, Miguel A.¹; Ábalo, Pablo O.¹

¹Universidad Nacional del Sur, Departamento de Ingeniería, ²Comisión de Investigaciones Científicas (CIC).

sfernand@uns.edu.ar

Resumen

El objetivo es difundir a la comunidad científica las tareas desarrolladas por los autores en el período 2017 a 2019, en lo referente al monitoreo del recurso hídrico en la cuenca del arroyo Napostá Grande con el propósito de disponer de series prolongadas en el tiempo de datos hidrométricos y de calidad de agua superficial que generen información relevante sobre una potencial fuente alternativa para el abastecimiento de agua a la ciudad de Bahía Blanca y su zona de influencia. Se colocó un equipo limnigráfico en el cierre de la cuenca media, se maqueto y desarrolló el software encargado de la extracción de los datos registrados que se transformarán en caudales entrantes a un posible endicamiento. La información registrada por la sonda multiparamétrica Horiba se condice con estudios previos, motivo por el cual se propone incorporar nuevas determinaciones que permitan una adecuada gestión y aprovechamiento del recurso.

Palabras clave: Arroyo Napostá Grande, Monitoreo Ambiental, Recurso Hídrico.

Introducción

En los últimos años, la situación hídrica del sur de la provincia de Buenos Aires fue más bien deficitaria, lo que motivó una reducción en la cota del volumen de reserva del embalse Paso de las Piedras, alimentado por el río Sauce Grande, que es hoy el principal abastecedor de agua potable a las ciudades de Bahía Blanca y Punta Alta, que constituyen un conglomerado de 400.000 habitantes. Por convenio entre el Ministerio de Obras Públicas de la provincia de Buenos Aires, la Comisión de Investigaciones Científicas y la Universidad Nacional del Sur (UNS), realizado en 1990 y con el fin de asegurar y atender el avance poblacional, esta última realizó y estableció pautas y prioridades para asegurar el normal abastecimiento de agua a las ciudades mencionadas hasta el año 2050. El estudio recomendó la utilización de la fuente subterránea como primera alternativa económica, la toma de agua sobre el arroyo Napostá Grande como segunda alternativa mediante la materialización de un dique en el paraje Puente Canessa, una toma de agua superficial sobre el río Sauce Chico como tercera alternativa y, como cuarta alternativa, la realización de un acueducto desde el río Colorado (UNS, 1990).

Debieron pasar dos décadas para que un proceso regional de sequía (2005-2009) con consecuencias de bajante muy importantes en el embalse Paso de las Piedras impulsara al Estado Provincial a invertir en la búsqueda de fuentes alternativas a Paso de las Piedras. Durante los años 2011 y 2012, para enfrentar la crisis hídrica y en la búsqueda de estabilizar las reservas del embalse, Aguas Bonaerense (ABSA) construyó y habilitó varias perforaciones en el Bajo San José y en la zona de Cabildo, reacondicionó la toma de Paraje Mirasoles y construyó un nuevo punto de captación en Aldea Romana sobre el arroyo Napostá Grande. Fernández et al. (2017) presentaron en el IV Congreso Bianual PRODECA una revisión de los estudios realizados hasta ese momento (López et al., 2013 y López et al., 2017) y establecieron recomendaciones a tener en cuenta en la futura gestión y aprovechamiento del recurso hídrico superficial de la cuenca del arroyo Napostá Grande. La revisión presentada muestra que en los últimos años se ha conseguido dar continuidad al registro de parámetros que definen cualitativa y cuantitativamente el recurso hídrico. Por un lado, se obtuvo la continuidad en la recolección y en el procesamiento de datos hidrológicos en el límite

entre las cuencas media e inferior del arroyo desde fines del año 2011 al 2016. En cuanto al análisis de calidad de agua, se observó una disminución en la calidad del agua superficial hacia aguas abajo del arroyo Napostá Grande, de acuerdo a los valores obtenidos del índice de calidad. El deterioro progresivo de la calidad del recurso a lo largo de su recorrido se debe a la incorporación de sales disueltas y sólidos suspendidos a la masa líquida. Los valores del índice de calidad en las cuencas alta y media resultaron aceptables para la recreación, la pesca y la vida acuática, con necesidad de tratamiento para el abastecimiento público.

El objetivo del trabajo es difundir a la comunidad científica las tareas desarrolladas, durante 2017-2019, por docentes y técnicos que se desempeñan en el Laboratorio de Hidráulica del Departamento de Ingeniería de la Universidad Nacional del Sur, en lo referente al monitoreo del recurso hídrico en la cuenca del arroyo Napostá Grande con el propósito de disponer de series prolongadas en el tiempo de datos hidrométricos y de calidad del agua que permitan contar con una base de datos fundamental en oportunidad del aprovechamiento hídrico mediante endicamiento a la altura del Puente Canessa, que operaría no sólo como posible solución ante las probables inundaciones en Bahía Blanca sino que además, sería una potencial fuente alternativa de abastecimiento de agua potable en una región en la que los recursos hídricos son escasos.

La cuenca del arroyo Napostá Grande forma parte del derrame de la vertiente sudoccidental de las Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires y está delimitada aproximadamente por los meridianos 61° 55' y 62° 15' longitud O y por los paralelos de 38° 05' y 38° 50' latitud S (Fig. 1a). La cuenca hidrográfica presenta en su parte alta y media una marcada erosión hídrica y eólica profundizada por la escasez de precipitaciones y la constitución limo-arenosa de los suelos desarrollados sobre un manto de tosca subyacente. La precipitación en la cuenca muestra, históricamente, períodos lluviosos a principios del otoño y primavera, un período húmedo (octubre/marzo) y otro con menor pluviosidad (abril/septiembre) (Carrica, 1998).

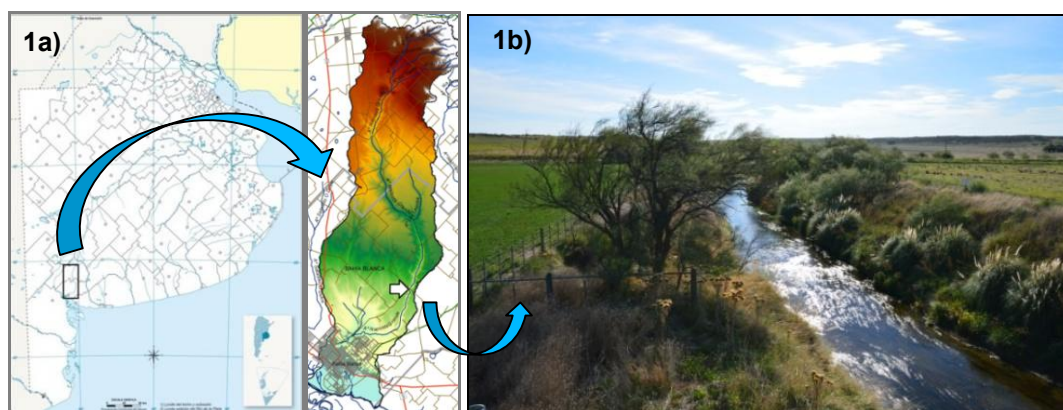


Figura 1. a) Cuenca del arroyo Napostá Grande y b) vista de la sección del arroyo. Fuente: GPBA, 2016.

Materiales y Métodos

A consecuencia de un acto de vandalismo y hurto (2016) y teniendo la experiencia de haber instalado equipos en áreas expuestas, se consideró oportuno adquirir un equipo limnigráfico en el marco del Proyecto de Investigación Orientado (PIO) CONICET-UNS “Estudio integral del agua para consumo humano en el área de Bahía Blanca y el Sudoeste Bonaerense”. En abril de 2018, se reinstaló en el cierre de la cuenca media del arroyo Napostá Grande (Fig. 1b).

El equipo de medición consta de una sonda de acero inoxidable con sensor de presión piezoresistivo de alta resolución (medición de 10 metros de columna de agua, con apreciación milimétrica), vinculada a través de un conductor compensado para variaciones de presión atmosférica. Se reutilizó la infraestructura de una antigua estación de aforo perteneciente a la Dirección de Hidráulica de la Provincia de Buenos Aires (PBA) (Latitud: 38° 35'30" S; Longitud: 62° 05'19" O), ubicada aguas abajo de Puente Canessa sobre la margen derecha del arroyo (Fig. 2a). También dispone de un acondicionador de señal y un modem registrador GSM/GPRS. El conjunto es alimentado por una batería de 12 V, que se mantiene gracias a un panel solar con regulador de carga. Todas las conexiones y dispositivos eléctricos se encuentran alojados en un abrigo antivandálico, fabricado por personal del Laboratorio de Hidráulica y colocado dentro de la caseta (Fig. 2b y 2c).

El Sistema de telemetría utilizado se compone básicamente de tres módulos: unidad remota, medio de comunicación y software. Todos los datos recibidos desde la Unidad Remota se almacenan continuamente en una base de datos BD para futuras referencias por los módulos de visualización. Es realizado a través de un Software de Intermediación que permanece en estado de escucha permanente en una dirección IP y puerto específico. Funciona como un servicio, sobre la base del sistema operativo Linux. Se configura por medio de un programa Administrador que se instala en forma conjunta. La comunicación Unidad Remota con Software de Intermediación utiliza una conexión TCP/GPRS. Una vez establecida y verificados todos los permisos de acceso, se procede a la escritura en las diferentes tablas de la BD del tipo MySQL. De esta manera se registra el estado de las entradas y salidas del equipo, como así también valores de los históricos que fueron almacenados localmente y no pudieron ser transmitidos oportunamente por falta o falla en el Medio de Comunicación.



Figura 2. a) Estación de aforo de la PBA, b) vista del limnógrafo y c) abrigo antivandálico

Además, se realizan determinaciones de temperatura del agua, pH, oxígeno disuelto, conductividad, salinidad, turbidez y sólidos disueltos totales *in situ* para analizar la evolución estacional y espacial de los parámetros del agua superficial del arroyo Napostá Grande empleando una sonda multiparamétrica Horiba U52-G.

Resultados

El Laboratorio de Hidráulica maqueto y desarrolló el software encargado de la extracción de los datos de la base DB y de su publicación en una página web. Tiene la capacidad de permitir acceso simultáneo a usuarios registrados y calificados según configuraciones de tareas definidas por el administrador del sistema. El Operador desde cualquier computadora, merced a esta aplicación, puede visualizar y registrar en forma rápida y sencilla, toda la información proveniente del sitio remoto (Fig. 3a y 3b).

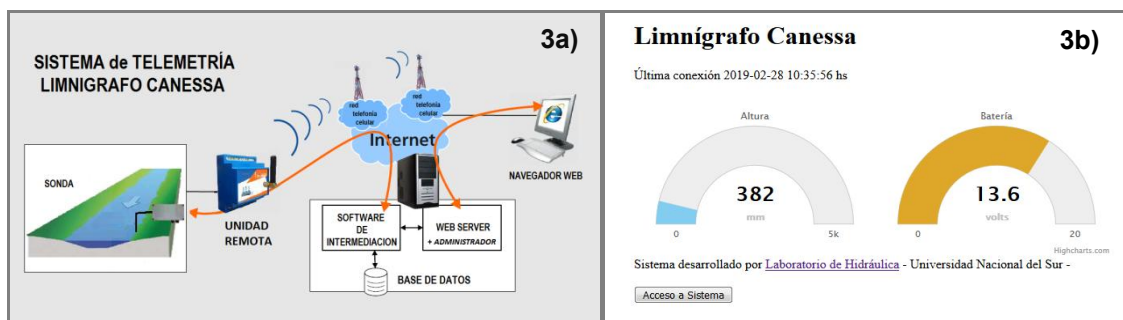


Figura 3. a) Esquema de sistema de telemetría del equipo y b) Visualización en página web.

Mediante la aplicación informática creada, se accede a los datos de nivel de agua registrados con una frecuencia determinada. Dichos datos se recopilan, organizan en tablas y/o gráficos y se analizan. La figura 4 ilustra la variación temporal de niveles de agua en el arroyo y muestra: la relevancia de la magnitud de la repuesta de la cuenca y el tiempo de duración de la crecida ante eventos de lluvia de distinta intensidad (14/11 y 30/12/2018); el decaimiento prolongado de los niveles en épocas de estiaje; los descensos sistemáticos y posterior recuperación en el nivel de agua compatibles con captaciones de agua para fines de riego (indicado en la figura).

Próximamente, esta información será el punto de partida para formular la ecuación del caudal que escurre por la sección del arroyo Napostá Grande y que será determinada y calibrada en el marco del proyecto PGI 24/J066 (Secretaría General de Ciencia y Tecnología- UNS).

Sobre la base de los registros medidos por la sonda multiparamétrica Horiba U52-G durante el período de estudio (Fig. 4), se verifica un comportamiento, estacional y espacial, del sistema hídrico similar al observado en publicaciones previas. Este resultado incentiva a incorporar otras determinaciones que permitan realizar una caracterización hidroquímica, una actualización del estado trófico y de la dinámica de nutrientes que contribuya a la valoración de alternativas de gestión sostenible del recurso.

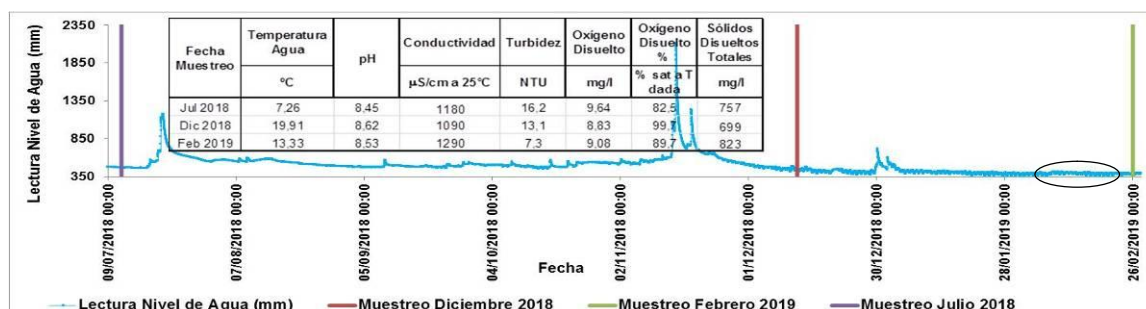


Figura 4. Variación temporal del nivel de agua del arroyo Napostá Grande en la estación limnigráfica.

Conclusiones

Para lograr un mejor conocimiento del recurso hídrico, que facilite su gestión, resulta fundamental continuar con el monitoreo periódico de la cantidad y calidad del mismo. El éxito alcanzado por el desarrollo y estabilidad de esta Unidad Piloto motiva a los autores a ir diseñando el estándar tecnológico para futuras células adquirentes que integren este tejido. El registro del nivel del agua de un arroyo y otras variables de interés ambiental podrán canalizarse por este medio. A futuro, el Modelo implementado, podrá configurarse para generar alertas tempranas. Los datos aportados, podrán constituir los fundamentos para políticas en la prevención de inundaciones o suministro de agua alternativo para nuestra ciudad.

Agradecimiento

Los autores desean agradecer a la Secretaría General de Ciencia y Tecnología (UNS) por la adquisición del equipo limnigráfico y el financiamiento del proyecto PGI 24/J066.

Bibliografía

- Carrica, J.**, 1998. Hidrogeología de la cuenca del arroyo Napostá Grande, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Bahía Blanca. Universidad Nacional del Sur.
- Fernández, S., Reguera, F., López, N. y Schefer, J.**, 2017. Revisión y Análisis de Estudios Realizados en la Cuenca del Arroyo Napostá Grande. VI Congreso Bianual PROIMCA y IV Congreso Bianual PRODECA. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Bahía Blanca. Argentina. 11 p. <https://www.frbb.utn.edu.ar/prodeca-proimca/#>
- Gobierno de la Provincia de Buenos Aires (GPBA)-Ministerio de Infraestructura y Servicios Públicos Subsecretaría de Infraestructura Hidráulica-Dirección Provincial de Obra Hidráulica**, 2016. Atlas de Cuencas y Regiones Hídricas-Ambientales de la Provincia de Buenos Aires. I Etapa, p. 24.
- López, N.C., Belleghia, F. y Schefer, J.C.**, 2013. Evaluación de un indicador para la calidad del agua del arroyo Napostá Grande, XXIV Congreso Nacional del Agua (CONAGUA), San Juan, Argentina, pp. 1-9.
- López, N.C., Fernández, S., Reguera, F. y Schefer J.C.**, 2017. Respuesta estacional del índice de calidad del arroyo Napostá Grande en tramos representativos del cauce. Revista de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Editorial: Asociación Argentina de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (AIDIS Argentina). Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Vol. 130, 68-74. ISSN 0328-2937. Mayo 2017. Edición Especial Pre-FITMA 2017.
- Universidad Nacional del Sur, autores varios**, 1990. Plan Integral de Abastecimiento de Agua a Bahía Blanca y Gran Bahía Blanca. Convenio M.O.P., U.N.S. y C.I.C. Bahía Blanca.



RECUPERACIÓN EN LA CALIDAD DE SEDIMENTOS FLUVIALES IMPACTADOS POR EFLUENTES URBANOS EN USHUAIA, TIERRA DEL FUEGO.

QUALITY RECOVERY OF FLUVIAL SEDIMENTS IMPACTED BY URBAN EFFLUENTS IN USHUAIA, TIERRA DEL FUEGO

Diodato, Soledad^{1,2}; Mansilla, Romina^{1,2}; Escobar, Julio¹; Méndez-López Melissa³; Gómez-Armesto Antía³; Moretto, Alicia^{2,1}; Marcovecchio, Jorge^{4,5,6}; Nóvoa-Muñoz, Juan Carlos³.

¹Centro Austral de Investigaciones Científicas (CADIC) -CONICET, ²Instituto de Ciencias Polares, Ambiente y Recursos Naturales (ICPA), Universidad Nacional de Tierra del Fuego (UNTDF), ³Facultad de Ciencias, Universidad de Vigo; ⁴Instituto Argentino de Oceanografía (IADO)- CONICET/UNS; ⁵Universidad FASTA; ⁶Universidad Tecnológica Nacional (UTN).

sole22diodato@gmail.com

Resumen

Los sedimentos ejercen una influencia significativa sobre los ecosistemas acuáticos ya que intervienen en la dinámica de nutrientes. En este trabajo se evaluó la calidad de sedimentos fluviales de tres cursos de agua impactados en diferente grado por efluentes cloacales en la ciudad de Ushuaia. Se evaluaron pH, carbono orgánico (C_{org}), nitrógeno total (N_{total}) y fósforo reactivo soluble (PRS) durante 2013, 2014, 2017 y 2018, a lo largo de cada cuenca. No se hallaron diferencias entre las épocas de muestreo, ni tampoco entre momentos pre y post mejoramiento de la infraestructura cloacal ocurrida en 2016. Ni el Arroyo Grande ni el Río Olivia presentaron diferencias entre sus tramos en los nutrientes evaluados, mientras que el sitio más bajo del Arroyo Buena Esperanza presentó menor pH y mayores concentraciones de C_{org} , N_{total} y PRS. Resulta necesario un tiempo más prolongado para que los sedimentos logren recuperarse de forma natural.

Palabras clave: nutrientes, efluentes cloacales, sedimentos, restauración.

Introducción

Los sedimentos de fondo ejercen una influencia significativa sobre los ecosistemas acuáticos ya que intervienen en la dinámica global de los nutrientes (Oelsner y Stets, 2019). El sedimento no es un mero compartimento inactivo, sino que en él ocurren numerosos procesos biogeoquímicos que determinan el ciclo global de los elementos a escala de toda la cuenca (López, 2009). El aporte de nutrientes en los sedimentos fluviales proviene mayoritariamente de la carga orgánica que posea el curso de agua, ya sea por producción autóctona o alóctona. Cuando el curso se ve impactado por el vuelco de efluentes urbanos, las concentraciones de N y P aumentan, lo cual contribuye a la eutrofización del sistema. En la ciudad de Ushuaia, los cursos de agua que desembocan en la zona costera del Canal Beagle han sufrido impacto en distinto grado por vuelco de efluentes cloacales crudos durante las últimas décadas (Diodato, 2013). A partir de 2016 se han implementado mejoras en la infraestructura cloacal, por lo cual varios vuelcos directos han sido clausurados, disminuyendo así la carga orgánica aportada a dichos cursos. La calidad del agua ha mejorado principalmente en el Arroyo Grande, mientras que en el Arroyo Buena Esperanza ha permanecido deteriorada (Diodato et al., 2018), por lo cual nos preguntamos qué ha ocurrido con el sedimento, receptor final del material orgánico. El objetivo de este trabajo fue verificar si hubo una recuperación en la calidad de los sedimentos fluviales de los cursos de agua impactados por efluentes cloacales.

Materiales y Métodos

Se seleccionaron tres cuencas urbanas: Arroyo Grande (AG), Arroyo Buena Esperanza (ABE) y Río Olivia (RO). En cada una de ellas se seleccionaron 3 sitios: uno aguas arriba (a), otro en la zona media (m) y otro cerca de la desembocadura sobre la costa (d) (Fig. 1). Los sitios altos carecen de impacto urbano ya que están por encima de la línea del ejido y se encuentran rodeados de bosques vírgenes de *Nothofagus pumilio*. Los sitios intermedios y bajos están directamente influenciados por los vuelcos cloacales.



Figura 1. Mapa del área de estudio con los nueve sitios de muestreo. Por referencias ver texto.

Por otro lado, el RO está en las afueras de la ciudad por lo cual sólo presenta el impacto de algunas pequeñas locaciones que están en las márgenes, mientras que el AG y el ABE transcurren por toda la ciudad. Los sedimentos fueron recolectados en tres temporadas: primavera 2013-otoño 2014 (P-2013 O-2014), otoño- primavera 2017 (O-2017 P-2017), y otoño- primavera 2018 (O-2018 P-2018). Estas épocas fueron seleccionadas de acuerdo al régimen hídrico estacional de los cursos de agua. En otoño comienza el ciclo hidrológico y en primavera es la época de deshielo, donde los cursos de agua aumentan considerablemente su caudal. Por otro lado se considera la temporada 2013-2014 como previa a las mejoras y las temporadas 2017 y 2018 como posteriores a las mismas. Las muestras compuestas de sedimento superficial (primeros 5 cm) fueron recolectadas con una pala plástica a mano, y almacenadas en bolsas plásticas hasta su procesamiento en laboratorio. Fueron secadas a temperatura ambiente durante 7 días y luego tamizadas por 2, 1 y 0,5 mm. Se determinó su composición textural utilizando un analizador de partículas Malvern-Mastersizer-2000. Además, se determinaron las siguientes variables: pH en solución acuosa (mediante electrodo de pH Hanna); carbono orgánico (C_{org} ; mediante un analizador elemental en algunos casos (2013/2014), y en el resto cuantificando la materia orgánica y considerando que el C resulta ser el 58% (Cardoso-Silva et al., 2018)), nitrógeno total (N total; determinado por la técnica de micro Kjeldahl, APHA, 2005), y Fósforo Reactivo Soluble (PRS; determinado espectrofotométricamente con el método del ácido ascórbico, Bray Kurtz, 1945). Se realizaron ANOVAs para evaluar diferencias entre épocas hidrológicas (otoños vs. primaveras, entre temporadas pre y post mejoramiento en la infraestructura cloacal, y entre los sitios altos, medios y bajos para cada curso de agua. Además, se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP) para integrar todos los datos disponibles y evaluar tendencias. Todos los análisis se llevaron a cabo con el programa Statistica 7.0.

Resultados

El análisis granulométrico reveló que los sedimentos estudiados presentaron principalmente textura arenosa y areno-limosa (Fig. 2).

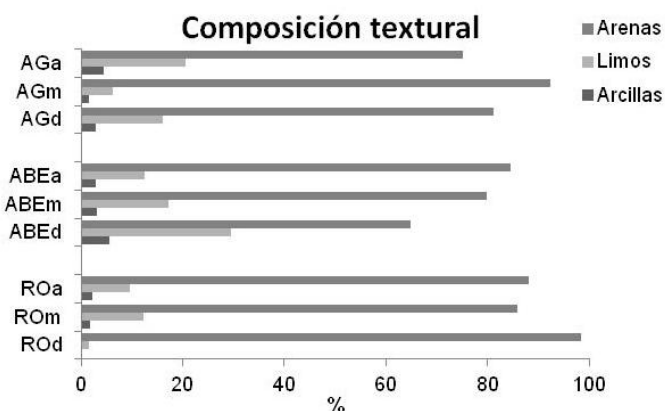


Figura 2. Composición textural promedio de los sedimentos superficiales en Arroyo Grande, Arroyo Buena Esperanza y Río Olivia. Por referencias ver texto.

Al comparar las variables en las dos épocas hidrológicas, no se hallaron diferencias estadísticamente significativas entre sitios. Por ello se evaluaron las posibles diferencias entre temporadas pre mejoramiento (P-2013; O-2014) y post mejoramiento (O-2017; P-2017; O-2018; P-2018) en la infraestructura cloacal. Sólo se hallaron diferencias significativas en la concentración de PRS en ABE_m ($p=0,015$), en C_{org} y N total en RO_a ($p=0,029$ y $p=0,044$, respectivamente), y en N total en RO_m ($p=0,044$). En el caso del RO, las diferencias se dieron principalmente en el sitio más alto, las cuales se deben a una dinámica natural del bosque caducifolio circundante que aporta material vegetal anualmente, más que a un impacto antrópico puntual.

Al evaluar las diferencias entre los sitios altos, medios y bajos para cada curso de agua, se consideraron todas las fechas indistintamente de la época (Fig. 3).

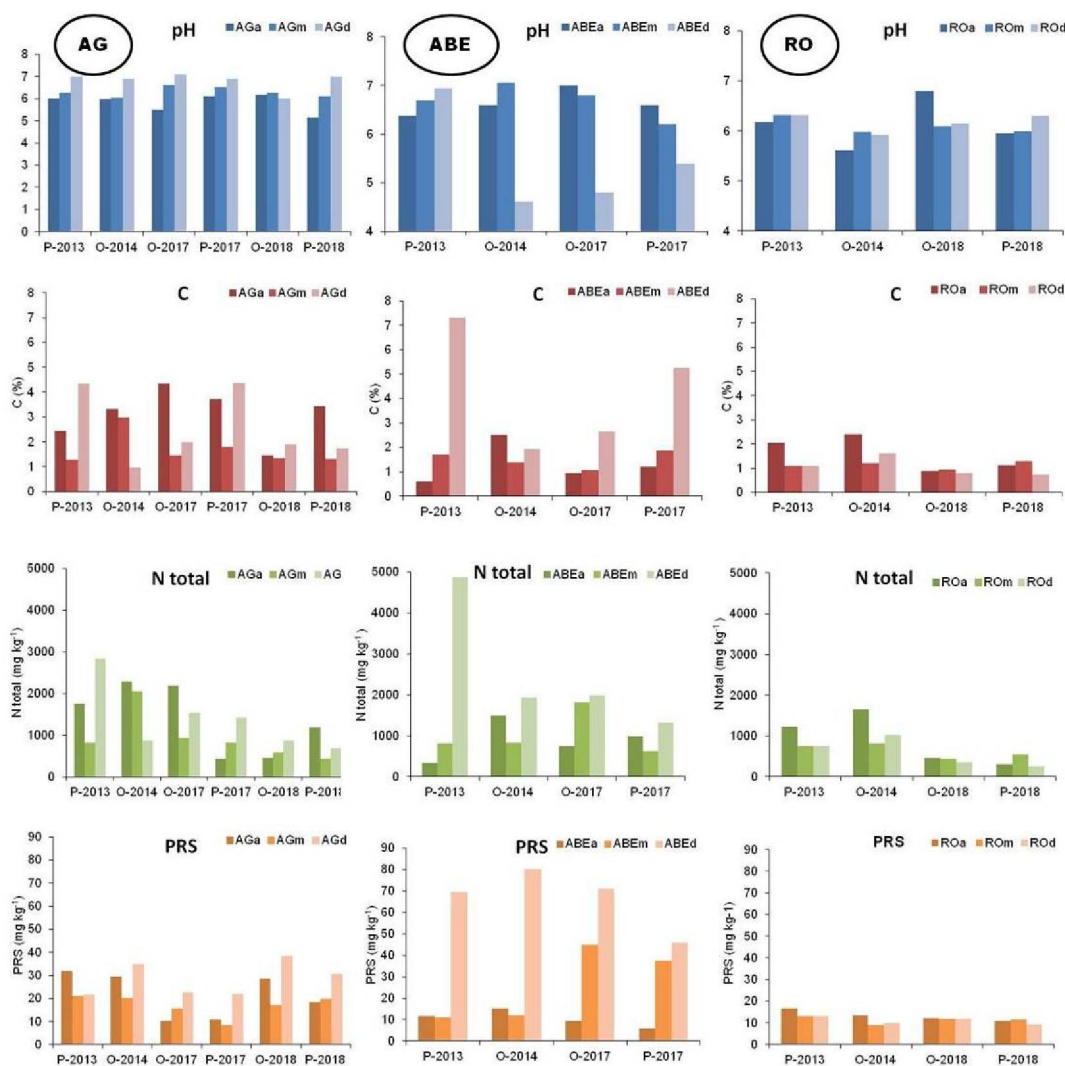


Figura 3. Valores de pH, Carbono orgánico (C), Nitrógeno total (N total) y Fósforo Reactivo Soluble (PRS) de los sedimentos superficiales en Arroyo Grande (AG), Arroyo Buena Esperanza (ABE) y Río Olivia (RO). Por referencias ver texto.

En el AG, sólo se encontraron diferencias significativas entre sitios el pH de los sedimentos ($p=0,001$), el cual aumenta a medida que se desciende hacia la costa. Es notable que, a pesar de ser un sitio prístino, AGa contenga concentraciones mayores de C_{org} , N y PRS que en los sitios más bajos. En cuanto al ABE, el sitio de desembocadura presentó el pH más bajo ($p=0,042$) y las mayores concentraciones de C ($p=0,038$), N ($p=0,086$) y PRS ($p=0,001$). La acumulación de materia orgánica en los sedimentos de ABE_d coinciden con los altos valores de

nitrógeno inorgánico disuelto, fosfatos, DBO y materia orgánica particulada, hallados en la columna de agua para las mismas épocas (Diodato et al., 2018), evidenciando el continuo aporte de efluentes cloacales. En el RO, no se hallaron diferencias significativas entre los sitios, manteniendo una calidad similar a lo largo de su tramo.

El ACP mostró que el 82,98% de la varianza se explica con los 2 primeros factores. Se encontraron correlaciones significativas ($r > 0,71$) sólo entre C y N ($r = 0,79$). Al proyectar los sitios sobre el plano, ABEd se separa del resto debido a sus altas correlaciones con el Factor 1 (Fig. 4).

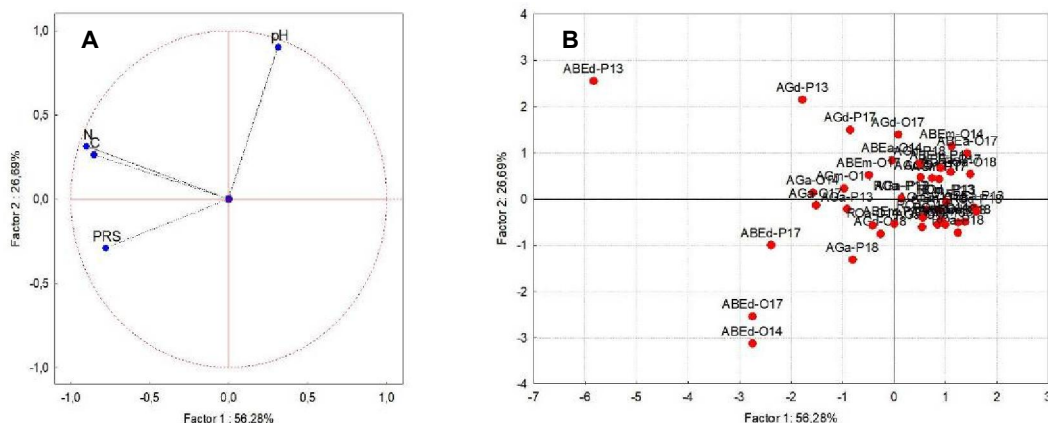


Figura 4. A. Proyección de las variables en el plano de los Factores 1 y 2. B. Proyección de los sitios y fechas de muestreo en el mismo plano. Por referencias ver texto.

Conclusiones

A pesar de haber cesado desde fines de 2015 en gran medida el aporte continuo de material orgánico a los tramos bajos de los cursos de agua estudiados, no ha sido evidente una mejoría en la calidad de los sedimentos, en particular en los sitios AGd, ABEm y ABEd, los cuales han sido los más impactados durante los últimos años. De acuerdo a estudios complementarios, en el agua ya se observa una mejoría en la calidad de la cuenca, y, debido a que no se evidenciaron diferencias entre los momentos pre y post cese de los vuelcos, resulta necesario un tiempo más prolongado para que los sedimentos logren recuperarse.

Bibliografía

- APHA**, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Bray R., y Kurtz L.**, 1945. Determination of Total Organic and Available Forms of Phosphorus in Soils. Soil Science 59: 39-45.
- Cardoso-Silva S., Alves de Lima Ferreira P., Lopes Figueira R., Vieira Rêgo da Silva D., Moschini-Carlos V., Pompêo M.**, 2018. Factors that control the spatial and temporal distributions of phosphorus, nitrogen, and carbon in the sediments of a tropical reservoir. Environmental Science and Pollution Research 25: 31776–31789.
- Diodato S.**, 2013. Respuestas de especies locales a procesos de eutrofización en la zona costera próxima a la ciudad de Ushuaia, Tierra del Fuego. Tesis Doctoral, UNS. 221p.
- Diodato S., Moretto A., Mansilla R., Escobar J., Marcovecchio J.**, 2018. Caracterización de cuencas hídricas urbanas sometidas a procesos de eutrofización cultural por vuelcos de efluentes urbanos en la ciudad de Ushuaia, Tierra del Fuego. VII Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química Ambiental, San Luis, Argentina.
- López M.**, 2009. Los sedimentos y su incidencia en la eutrofización de los embalses. Caso del río Lozoya. Ingeniería del Agua 16 (4): 273-283.
- Oelsner G., y Stets E.**, 2019. Recent trends in nutrient and sediment loading to coastal areas of the conterminous U.S.: Insights and global context. Science of the Total Environment 654: 1225-1240.



CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y VALORIZACIÓN DE TIERRA DE DIATOMEA DE ANTOFAGASTA DE LA SIERRA, CATAMARCA, ARGENTINA

PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND VALORIZATION OF DIATOMACEOUS EARTH FROM ANTOFAGASTA DE LA SIERRA, CATAMARCA, ARGENTINA

Muñoz, Mercedes¹; Cabello, Carmen I.^{1a}; Canafoglia, María E.²; González, Ma. José³; Botto, Irma L.², y González, Miguel A.⁴

¹CINDECA, Centro de Inv. y Desarrollo en Cs. Aplicadas, CONICET-CIC-UNLP, Calle 47 257, 1900, La Plata, ^{1a}CEQUINOR, Centro de Química Inorgánica, CONICET-CIC-UNLP, Bv. 120 1465, 1900, La Plata, ³INREMI, Instituto de Recursos Minerales, CIC - UNLP, Calle 64 S/N esq. 120, 1900, La Plata. ⁴CRYDON S.A., S. M. Tucumán, ARGENTINA. ^a Miembro CIC-PBA y Fac. de Ingeniería-UNLP La Plata,

mecanafo@gmail.com

Resumen

Con el objetivo de valorizar tierra de diatomeas presente en un depósito del sector andino de la puna catamarqueña, en este trabajo se reporta la caracterización del material original así como su comportamiento en diferentes soluciones de KOH, con el fin de incrementar la disponibilidad del silicio como especie "bioactiva" para un potencial uso agronómico. La caracterización de las muestras sólidas originales y tratadas se realizó por técnicas físico-químicas, analizando aspectos composicionales, estructurales, morfológicos y espectroscópicos. Los resultados obtenidos son auspiciosos, siendo un material eco-compatible con el ambiente y potencialmente eficaz como coadyuvante de fertilización en agricultura orgánica.

Palabras clave: Tierra de diatomeas, fertilizantes, macro y micro nutrientes.

Introducción

La tierra de diatomeas es considerada como un material formado por algas fosilizadas propias de aguas tanto marinas como dulces, de composición unicelular, cuyas frústulas o estructura residual quedaron depositadas en el fondo de antiguos lagos que posteriormente se secaron y mineralizaron. Su sedimentación dio origen a la formación de rocas silíceas cuya acumulación se produce en medios extensos y poco profundos, en los que el agua contiene abundantes nutrientes y sílice. La creciente importancia económica que este recurso ha adquirido y su amplio espectro de aplicaciones abren interesantes posibilidades para el desarrollo de nuevos productos. Siendo el silicio el segundo elemento en abundancia en la corteza terrestre y sin clasificarse como esencial para el crecimiento vegetal, en los últimos años se ha promovido su empleo en el área agronómica. En ese contexto se profundizan los estudios sobre las posibilidades de uso de las tierras de diatomeas, despertando interés para su aplicación como coadyuvante de fertilizantes para agricultura orgánica, impactando positivamente en el mantenimiento del medio ambiente.

Materiales y Métodos

El material utilizado proviene del departamento El Peñón, Antofagasta de la Sierra, Catamarca y fue provisto por la empresa CRYDON S.A. Las frústulas fueron clasificadas desde el punto de vista ficológico en general y diatomológico en particular (Maidana y Seeligmann 2006).

Se trabajó con un material cuyo tamaño de partícula está comprendido entre 63 y 32 micrones. Con el fin de analizar un incremento en la disponibilidad del silicio, el material se trató con solución alcalina de KOH (pH 7,8 y 9,5). Como variable operativa se utilizó una relación sólido líquido de 1/100 (g/ml) con agitación a temperatura ambiente durante una hora. Las suspensiones se dejaron decantar por 24 hs. Luego del tratamiento, el sólido residual se separó, se dejó secar al aire y se analizó físico-químicamente. Asimismo se midió la turbidez y el pH de las suspensiones coloidales remanentes para analizar el efecto del tratamiento sobre la turbidez y pH del líquido resultante. La

caracterización del sólido se llevó a cabo mediante técnicas de análisis estructural y morfológico como SEM-EDS, Difracción por Rayos X, espectroscopía FTIR.

Resultados

La Figura 1 muestra el diagrama de DRX del material original revelando desde el punto de vista cristalográfico una mineralogía dominada por la presencia de cuarzo e illita, no obstante la naturaleza amorfa de las diatomeas. Asimismo, se sugiere también la presencia de feldespato.

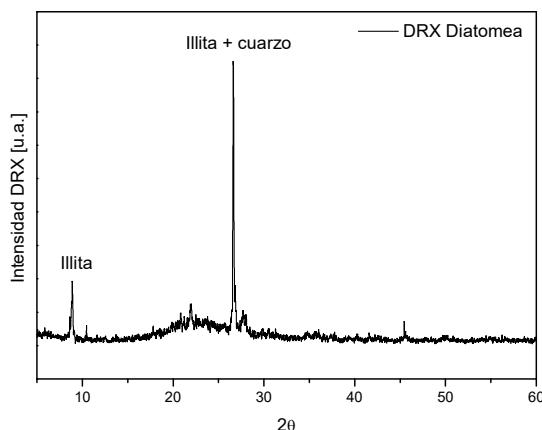


Figura 1. Diagrama DRX de la tierra de diatomeas.

La Figura 2 corresponde a la micrografía del material presentando partículas con la morfología característica de las frústulas. Según el estudio realizado por Maidana, N. I. y Seeligmann (2006), las formas observadas podrían corresponder a las denominadas “Navicula parinacota y Planothidium chilense”, si bien, análisis previos determinaron que estas muestras pueden contener otros géneros (fuente: CRYDON S.A.).

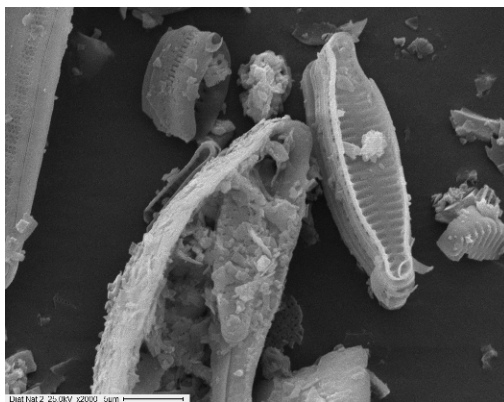


Figura 2. Microfotografía de la tierra de diatomeas.

Los análisis por microscopía SEM-EDS de los sólidos antes y después del tratamiento tendiente a la disolución de la sílice revelan los cambios en la composición y eventual morfología del material, como resultado del incremento en el pH del tratamiento. La Tabla 1, presenta los datos de la composición química por EDS, en los que se observa un ligero incremento de la relación Si/Al en medio básico. Sin embargo, en iguales condiciones, los valores de Ca y de Fe originales no se alcanzan a detectar, indicando la solubilización de ambos elementos por efecto del tratamiento. En relación al contenido de potasio se hace evidente un ligero incremento en el tratamiento de mayor pH. Cabe destacar la constancia en los valores de pH final, cercano a la neutralidad pese al agregado de la base, situación que sugiere la presencia de un mecanismo de creación de vacancias. La remoción del silicio de la superficie como especie SiO^{+2} por efecto de los iones OH^- de la solución es proporcional a la concentración del medio básico, conduciendo a la formación de especies intermediarias $\text{SiO}(\text{OH})^+$. Estas últimas por reacción en el medio alcalino permiten la formación de ácido silícico (Crundwell 2017). Por otra parte, la lixiviación de cationes, de las fases asociadas por

efecto del aumento del pH, observada claramente en la Tabla 1, puede asociarse a la formación de fases nanoscópicas de silicatos de especies di y trivalentes, las que en suspensión afectan el valor de la turbidez, dejando una superficie enriquecida en silicio. Asimismo se observa un incremento de la turbidez dando cuenta de la formación de un sistema coloidal (sugiriendo la formación de sílice coloidal y oxi/hidroxido-férrico entre otras especies difíciles de identificar) (Zhu et al. 2016). La composición química del material original y del tratado con agua destilada (pH 6,4), se han incluido como referencia, indicando en éste último caso un muy escaso proceso de lixiviación.

Tabla 1. Análisis semicuantitativo EDS (%p/p) del sólido antes y después del tratamiento con solución diluida de KOH. En las últimas filas se indican los valores de pH y turbidez de las suspensiones a las 24 hs.

Elemento	Diatomita original	Diatomita Agua dest. pH 6,4	Diatomita Sol. KOH pH 7	Diatomita Sol. KOH pH 8	Diatomita Sol. KOH pH 9,5
Na	1,83	1,43	1,60	1,79	1,29
Al	5,45	5,65	5,09	5,11	5,12
Si	84,82	86,44	89,84	89,70	89,18
K	3,74	3,74	3,47	3,40	4,41
Ca	1,53	nd	nd	nd	nd
Fe	2,63	2,74	nd	nd	nd
Si/Al	15,6	15,4	17,6	17,5	17,4
pH final	-	6,7	6,7	6,5	6,9
Turbidez	-	49	52	53	65

En la Figura 3 se presentan los espectros FTIR de la diatomea natural y del material resultante de los tratamientos con KOH, los que son típicos de la unidad estructural tetraédrica $(\text{SiO}_4)^{4-}$, con la banda más intensa del estiramiento antisimétrico, localizada en 1091cm^{-1} (Smith, 1998). La Figura 4 corresponde al material tratado al mayor pH, indicando que no existen alteraciones morfológicas respecto al material original.

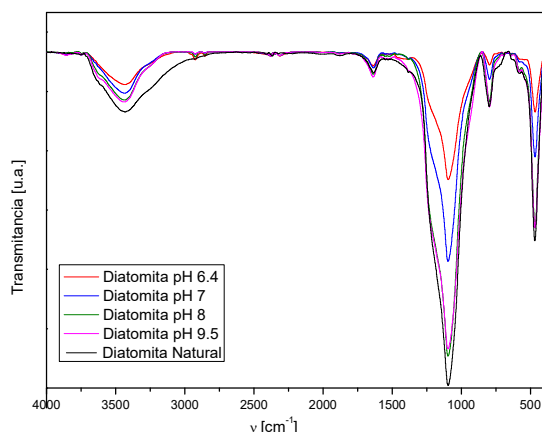


Figura 3. FITR comparativo de la diatomea original y tratadas con KOH

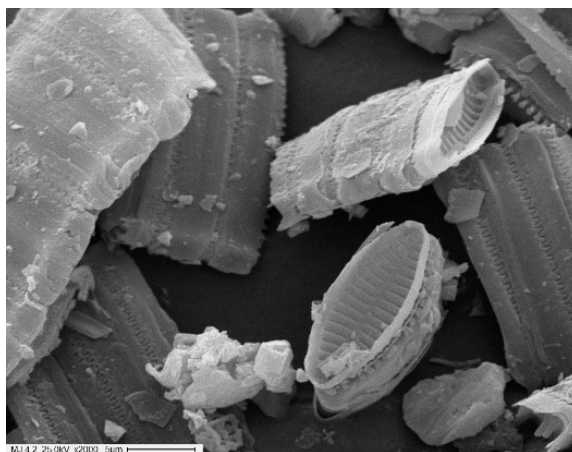


Figura 4. Microfotografía de la diatomea tratada con KOH a pH 9,5.



Cabe destacar que los análisis químicos preliminares del sobrenadante de la suspensión revelan valores crecientes de Si (sílice coloidal/silicato/ácido silícico) y de especies K, Ca y Mg solubilizadas, mientras que elementos como Cr, Ni, Zn, y Cu se encuentran en calidad de trazas. Es evidente que el incremento del pH favorece tanto la disolución de la sílice biogénica amorfa así como los procesos de lixiviación del mineral de arcilla Illita y eventualmente del feldespato potásico. Estudios detallados se encuentran en curso.

Conclusiones

El tratamiento con solución diluida de KOH se vislumbra como una alternativa eficiente para aportar K y silicio bioactivo así como otros elementos que en calidad de nutrientes se encuentran presentes en el material original. Los mecanismos que operan en el tratamiento facilitando la formación de especies de silicio activas conducen a un pH próximo a la neutralidad. Por consiguiente y dependiendo del pH del tratamiento, el sistema diatomea/solución diluida KOH resulta eco-compatible con el ambiente y potencialmente más eficaz que el material sólido para actuar como coadyuvante de fertilización en agricultura orgánica.

Bibliografía

- Maidana, N. I. y Seeligmann, C.**, 2006. Diatomeas (Bacillariophyceae) de Ambientes Acuáticos de Altura de la Provincia de Catamarca, Argentina II. Bol. Soc. Argent. Bot. v.41 n.1-2, versión On-line ISSN 1851-2372.
- Crundwell, F.**, 2017. On the Mechanism of the Dissolution of Quartz and Silica in Aqueous Solutions. ACS Publications (2): 1116-1127
- Zhu, M., Frandsen, C., Wallace, A.F., Legg, B., Khalid, S., Zhang, H., Mørup, S., Banfield, J. F., Waychunas, G. A.**, 2016. Precipitation pathways for ferrihydrite formation in acidic solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (172): 247-264.
- Smith B.**, Ed., 1998. *Infrared Spectral Interpretation, a Systematic Approach*. CRC Press, USA.



USO DE *LACTUCA SATIVA* COMO ESPECIE DIAGNÓSTICO EN SEDIMENTOS ENMENDADOS CON COMPOST

USE OF *LACTUCA SATIVA* AS A DIAGNOSTIC SPECIES IN SEDIMENTS AMENDED WITH COMPOST

do Carmo, Luis Ignacio; Rendina, Alicia; Bursztyn, Amalia; de los Ríos, Alejandra; Arnedillo, Gonzalo; Iorio, Alicia.

Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires

docarmo@agro.uba.ar

Resumen

Se evaluó la toxicidad de sedimentos provenientes de la parte baja de la cuenca Matanza-Riachuelo a través de un bioensayo en macetas utilizando *Lactuca sativa* como especie diagnóstica. Asimismo, se valoró la incorporación de compost como enmienda destinada a favorecer la inmovilización de metales pesados. Finalizado el ensayo se determinó la concentración de metales extractables en los sustratos utilizados, la concentración de metales en biomasa aérea y una serie de variables morfológicas en las plantas. La incorporación de enmienda en los sedimentos permitió registrar valores de metales pesados extractables menores que en el sedimento puro. De igual forma, la bioacumulación de metales pesados en biomasa aérea se redujo y los parámetros morfológicos mejoraron sus valores. Se concluyó que la incorporación de esta enmienda en sedimentos contaminados puede ser de suma utilidad dentro de un proceso de remediación natural asistida, reduciendo la degradación ambiental causada por la disposición de sedimentos dragados.

Palabras clave: Sedimentos, Toxicidad, Compost, Bioensayo.

Introducción

El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto del agregado de enmiendas orgánicas a sedimentos de la cuenca Matanza-Riachuelo sobre parámetros morfológicos y bioquímicos de *Lactuca sativa* var. *Batavia* como herramienta de diagnóstico ambiental.

La necesidad de dragar determinados ríos para permitir la navegación o como estrategia de saneamiento ambiental, ha causado controversia acerca del destino final de los sedimentos extraídos, especialmente cuando los mismos poseen elevadas cargas orgánicas o contaminantes inorgánicos. En numerosas ocasiones estos ríos atraviesan núcleos densamente poblados, así como polos industriales, los cuales actúan como fuente de contaminación tanto sobre las aguas como sobre los sedimentos que posteriormente serán dragados (Ratto et al., 2010). La disposición de estos sedimentos, sin las correspondientes precauciones, puede afectar negativamente el ambiente circundante debido a las altas concentraciones de metales pesados (MP) y compuestos orgánicos, por lo que será de suma importancia conocer las características fisicoquímicas de los sedimentos, los factores que afectan la movilidad y retención de los metales y su relación con los efectos toxicológicos sobre organismos.

El compost ha sido caracterizado como una sustancia o mezcla de sustancias de carácter mineral u orgánico, que se incorpora al suelo para modificar favorablemente sus características fisicoquímicas, sin tener en cuenta su valor como fertilizante. Numerosos autores han detallado la importancia de la incorporación de enmiendas orgánicas en la disminución de la disponibilidad y bioacumulación potencial de MP presentes en suelos y sedimentos (Bolan y Duraisamy, 2003; László, 2005; Zubillaga, 2012).

Lactuca sativa ha sido históricamente una de las especies más utilizadas en el desarrollo de ensayos ecotoxicológicos para evaluar contaminación en suelos. El uso de lechuga para la determinación de efectos adversos por exposición a sustancias tóxicas, ha sido recomendado por distintos organismos Internacionales (ISO, 1995).

Materiales y Métodos

Se realizó un ensayo con sedimentos provenientes de un sitio ubicado en la parte baja de la cuenca Matanza-Riachuelo, zona con asentamientos urbanos intensivos y con industrias agrupadas. El punto de muestreo se ubicó en las cercanías del club Regatas de Avellaneda (Figura 1). Para la elección del sitio se utilizó de referencia trabajos previos (Mosso, 2013 y Bursztyn Fuentes, 2015) que reportaron niveles altos de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn en sedimentos superficiales de esa zona. El compost utilizado en este ensayo fue donado por el CEAMSE. El mismo se produjo en base a residuos de poda.



Figura 1. Ubicación del sitio elegido para el muestreo de sedimentos

Se evaluaron tres tratamientos. El primero correspondiente a sedimento puro (AV100), el segundo compuesto por 85% de sedimento y 15% de compost (AV85) y el tercero compuesto por 70% de sedimento y 30% de compost (AV70). Posterior al armado de los sustratos, los mismos se estabilizaron dentro de las macetas por un período de 10 días. Las plantas de *Lactuca sativa* var. *Batavia* utilizados en este ensayo fueron producidos en bandejas de siembra (Figura 2). Luego de 15 días las plantas de *Lactuca sativa* fueron trasplantadas a las macetas. La duración del ensayo fue de 30 días, posterior al trasplante. Cada tratamiento contó con cuatro réplicas y el diseño experimental fue completamente aleatorizado. El ensayo se llevó a cabo en condiciones controladas de humedad y temperatura.



Figura 2. Macetas y plantas utilizadas en el ensayo

Determinaciones

Previamente a comenzar el ensayo se realizó la caracterización fisicoquímica del sedimento utilizado. Se determinaron las concentraciones de Cu, Cr, Ni, Pb, y Zn extractables siguiendo la metodología de Lindsay y Norvell (1978). De igual manera se determinaron las concentraciones de metales extractables presentes en los sustratos al día de la cosecha. Finalizado el ensayo se determinó: altura de la planta (cm), peso aéreo seco (g), peso radicular seco (g), número de hojas, diámetro del tallo (mm) y concentraciones de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn en la biomasa aérea.

Resultados

En la Tabla 1 se expresan los valores de metales pesados extractables (MEX) determinados en el sedimento superficial del sitio RI-AV previo al desarrollo del ensayo. Finalizado el ensayo se

determinaron los MEX para cada uno de los tratamientos utilizados. Las concentraciones de Cr, Ni, y Zn extractables disminuyeron significativamente ante el agregado de 15% de compost en comparación con el tratamiento AV100. Para el Cu y el Pb la disminución se produjo con la aplicación de 30% de enmienda (Tabla 2).

Tabla 1. Concentraciones de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn extractables con DTPA en sedimento puro.

SITIO	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
RI-AV	51,7	0,2	8,4	65,3	322,4

Tabla 2. Concentraciones de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn extractables con DTPA en tratamientos. Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamientos ($p < 0,05$).

TRATAMIENTO	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
AV 100	50,2 (a)	0,4 (a)	8,4 (a)	62,5 (a)	313 (a)
AV 85	48,5 (a)	0,2 (b)	6,0 (b)	56,4 (ab)	283 (b)
AV 70	44,0 (b)	0,3 (b)	4,5 (c)	40,6 (b)	226 (c)

La disminución de las concentraciones de MEX ante la aplicación de compost pueden deberse a dos factores. Por un lado, sería esperable observar una disminución de la concentración de MEX al mezclar un sedimento con otro componente con concentración de MEX inferior, a causa del efecto de dilución. Por otro lado, la incorporación de MO con alto grado de humificación presente en las enmiendas orgánicas, puede disminuir la toxicidad de los metales por desplazamiento de las formas fácilmente disponibles (solubles o de cambio) y posterior fijación en formas menos solubles. La disminución de MEX ante el agregado de compost ha sido mencionada por numerosos autores (Clemente et al. 2006; Rendina et al. 2011). La determinación de MP bioacumulados en biomasa aérea arrojó que la incorporación de 15% y 30% de compost en el sedimento, disminuyó significativamente la concentración de Cu, Cr, Ni, Pb y Zn detectado en las hojas de *Lactuca sativa* (Tabla 3).

Tabla 3. Concentraciones de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn bioacumulado en biomasa aérea de *Lactuca sativa*. Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamientos ($p < 0,05$).

TRATAMIENTO	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
AV 100	24,0 (a)	4,0 (a)	32,6 (a)	26,9 (a)	306,3 (a)
AV 85	18,9 (b)	2,8 (b)	11,9 (b)	12,9 (c)	244,6 (b)
AV 70	17,8 (b)	3,2 (ab)	8,7 (b)	14,4 (b)	157,4 (c)

Para las variables altura, número de hojas, diámetro del tallo y peso aéreo-radicular seco, la aplicación de 15% de compost generó incrementos significativos en comparación con el tratamiento de AV100. La variable longitud de raíz aumentó significativamente ante el agregado de 30% de enmienda (Tabla 4). Numerosas publicaciones siguen la tendencia observada en este trabajo. Ante el agregado de enmiendas orgánicas se registran incrementos en la biomasa aérea, número de hojas y altura (Folefack 2009; Rotondo et al, 2009; Villalobos et al, 2013)

Tabla 4. Comparación de parámetros entre tratamientos. Letras distintas en una misma fila indican diferencias significativas entre tratamientos ($p < 0,05$).

VARIABLES	TRATAMIENTOS		
	AV 100	AV 85	AV 70
Altura (cm)	1,7 (c)	6,8 (b)	11,0 (a)
N° de Hojas	3,0 (c)	7,0 (b)	9,4 (a)
Diámetro del tallo (mm)	2,4 (b)	4,7 (a)	6,3 (a)
Longitud de raíz (cm)	5,7 (b)	9,8 (b)	17,6 (a)
Peso radicular seco (g)	0,01 (c)	0,04 (b)	0,12 (a)
Peso aéreo seco (g)	0,02 (c)	0,13 (b)	0,39 (a)



Conclusiones

El bioensayo con *Lactuca sativa* fue una buena herramienta para evaluar la fitotoxicidad de un sedimento proveniente de la cuenca baja del río Matanza-Riachuelo y valorar el efecto de la incorporación de una enmienda orgánica.

Las concentraciones de Cr, Ni y Zn extractables disminuyeron significativamente ante la incorporación de 15% de compost, mientras que Cu y Pb disminuyeron en el tratamiento con 30% de enmienda.

La incorporación de compost mejoró los parámetros morfológicos en individuos de *Lactuca sativa* cultivados en los tratamientos evaluados.

El agregado de compost sobre sedimentos contaminados con metales pesados constituye una herramienta eficiente y económica para favorecer el desarrollo de plantas, siendo necesario evaluar esta técnica en mayor escala.

Bibliografía

- Bolan, N., Duraisamy, P.V.** 2003. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: A review involving specific case studies. Australian Journal of Soil Research.
- Bursztyn Fuentes, A.L.** 2015. Optimización del proceso de fitoextracción en sedimentos dragados del Riachuelo mediante la incorporación de ligandos orgánicos. Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires.
- Clemente, R., Almela, C., Bernal, M.P.** 2006. A remediation strategy based on active phytoremediation followed by natural attenuation in a soil contaminated by pyrite waste. Environ. Pollut. 143: 397-406pp.
- Folefack, A.J.J.** 2009. The substitution of inorganic fertilizers by compost from household waste in Cameroon: economic analysis with a partial equilibrium model. Waste management research, 27,207–223pp.
- ISO 11269-2**, 1995. Soil Quality-determination of the Effects of Pollutants on Soil Flora. Part 2: Effects of Chemicals on the Emergence of Higher Plants. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland
- László, S.** 2005. Stabilization of metals in acidic mine spoil with amendments and red fescue (*Festuca rubra* L.) growth. Environmental Geochemistry and Health. 27, 289pp
- Lindsay, W.L., Norvell, W.A.** 1969. *Equilibrium relationships of Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} and H^+ with EDTA and DTPA in soils*. Proceedings of the Soil Science Society of America. Vol. 33:62–68pp.
- Mosso, C.** 2013. Fitoestabilización de sedimentos del río Matanza-Riachuelo: efectos sobre el comportamiento de metales pesados. Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires.
- Ratto, S., Vanie, M., Pierini V. y Giuffré L.** 2010. Bioensayos de toxicidad aguda con *Lactuca sativa* en sedimentos contaminados del río Reconquista en disposición final. Rev. Fac. Agr. UBA 30(3):179-185pp.
- Rendina, A.E., Barros M.J., de Iorio, A.F.** 2011. Changes in the speciation, partitioning and phytoavailability of chromium induced by organic soil amendments. Chemical Speciation and Bioavailability 23 (1): 53-61pp.
- Rotondo, R., Firpo, I.T., Ferreras, I., Toresani, S., Fernández S., Gómez E.** 2009. Efecto de la aplicación de enmiendas orgánicas y fertilizante nitrogenado sobre propiedades edáficas y productividad en cultivos hortícolas. Horticultura Argentina 28:18–25pp.
- Villalobos, J., Velásquez Valle, M.A, Osuna Ceja, E.S., Rodríguez H.** El uso de abonos orgánicos en la producción de hortalizas bajo condiciones de invernadero the use of organic fertilizers in the production of vegetables under greenhouse conditions.
- Zubillaga, M.S., Bressan, E., Lavado, R.S.** 2012. Effects of Phytoremediation and application of organic amendment on the mobility of heavy metals in a polluted soil profile. International Journal of Phytoremediation 14 (3): 212-220pp.



NIVELES DE Hg EN LA HOJARASCA DE BOSQUES DE *NOTHOFAGUS PUMILIO* (LENGA) EN TIERRA DEL FUEGO, ARGENTINA

Hg LEVELS IN THE LITTERFALL OF *NOTHOFAGUS PUMILIO* (LENGA) FORESTS FROM TIERRA DEL FUEGO, ARGENTINA

Méndez-López, Melissa¹; Diodato, Soledad^{2,3}; Gómez-Armesto, Antía¹; Moretto, Alicia^{3,2}; Escobar, Julio²; Arias-Estévez, Manuel¹; Nóvoa-Muñoz, Juan Carlos¹

¹Área de Edafología e Química Agrícola. Departamento de Biología Vegetal e Ciencias del Suelo. Facultad de Ciencias. Universidad de Vigo. 32004 Ourense. España, ²Centro Austral de Investigaciones Científicas (CADIC-CONICET), Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina, ³Instituto de Ciencias Polares, Ambiente y Recursos Naturales, Universidad Nacional de Tierra del Fuego, Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina.

memendez@uvigo.es

Resumen

Se estudió la contribución de la hojarasca en la transferencia de Hg al suelo de tres bosques vírgenes de lenga en Tierra del Fuego (Argentina): Río Olivia (RO), Parque Nacional 1 y 3 (PN1, PN3). El flujo promedio de hojarasca en las zonas de estudio fue de 266 g m^{-2} , siendo mayor en RO y menor en PN3. Las hojas fueron el principal componente de la hojarasca (84%) y, junto con las misceláneas, constituyeron las fracciones con mayor concentración de Hg ($20\text{--}31 \text{ ng g}^{-1}$). Debido a su escaso flujo de biomasa (8%), las misceláneas sólo contribuyeron al 7% de la deposición de Hg al suelo, frente al 88% de las hojas. El mayor flujo de deposición de Hg a través de la hojarasca ($8 \pm 1 \text{ } \mu\text{g m}^{-2}$) se registró en el bosque RO. Los valores hallados son relativamente menores a los encontrados en bosques de otras partes del mundo.

Palabras clave: deposición, flujo de mercurio, flujo de biomasa.

Introducción

El mercurio (Hg) es un metal pesado que se encuentra de forma ubicua en la naturaleza, distribuyéndose entre la atmósfera, la hidrosfera y la litosfera. Sin embargo, existen numerosas actividades antrópicas que emiten Hg a la atmósfera, en la cual permanece un determinado periodo de tiempo hasta que se deposita en los ecosistemas terrestres.

El suelo es uno de los componentes de la biosfera que recibe mayores cantidades de Hg atmosférico mediante deposición seca y/o húmeda ^[1]. Este Hg también puede depositarse y acumularse en la parte aérea de la vegetación forestal la cual, una vez finalizado su periodo activo, se debilita y cae al suelo aportándole el Hg que previamente había captado y acumulado. Este proceso de caída de material vegetal senescente (hojarasca) también es conocido como *litterfall*.

En bosques caducifolios, las hojas son el componente de la vegetación que más contribuye a la captación del Hg atmosférico, además de que representan entre el 70-75% de toda la hojarasca, especialmente en la estación otoñal ^[2]. Este Hg puede adsorberse a la parte superficial de las hojas, o bien puede incorporarse a su interior a través de las células estomáticas. Una vez en el suelo, la descomposición de las hojas va aportando nutrientes y el Hg que tenían retenido, a las capas más superficiales del suelo (horizontes O y A), donde tiende a quedar retenido gracias a su fuerte afinidad biogeoquímica por la materia orgánica del suelo.

Así, los suelos forestales desempeñan un papel fundamental en la dinámica del Hg en los ecosistemas terrestres. No obstante, el calentamiento global ^[3], el cambio en las emisiones de Hg y la modificación de los usos del suelo ^[4] son procesos que pueden alterar significativamente la estabilidad del Hg retenido en los suelos forestales, con la posibilidad de que parte del Hg retenido se movilice hacia las aguas freáticas o superficiales, provocando un potencial riesgo de toxicidad para los organismos vivos.

El objetivo del trabajo es cuantificar la deposición de Hg al suelo a través de la vegetación senescente en tres bosques vírgenes de *Nothofagus pumilio* (lenga) localizados en Tierra del Fuego (Argentina).

Materiales y Métodos

Para el estudio se seleccionaron tres bosques vírgenes de lenga localizados a las afueras de la ciudad de Ushuaia (aproximadamente a 10-20 km del núcleo urbano), dos situados dentro del Parque Nacional Tierra del Fuego (PN1 y PN3) y uno en las inmediaciones de la zona alta del Río Olivia (RO). Los sitios del PN se encuentran a la altura del nivel del mar y son poco frecuentados por el turismo, mientras que el bosque de RO se encuentra sobre una ladera en dirección sur-este sin tránsito apreciable.

Para recolectar la hojarasca se instalaron en cada bosque 5 muestreadores con una superficie de 0.33 m² cada uno, tratando de cubrir toda la zona de estudio. Se tomaron muestras desde noviembre de 2013 hasta mayo de 2014, período que se corresponde con la mayor caída anual de biomasa en la lenga.

En el laboratorio, la vegetación se secó en una estufa a 45°C y cada muestra se separó en las siguientes fracciones: hojas de lenga, pequeñas ramas, misceláneas (*Usnea*, *Misodendrum* y restos florales) y semillas (Figura 1). Así, se obtuvo un total de 60 muestras que fueron pesadas, trituradas y molidas.



Figura 1. Componentes de la hojarasca (de izquierda a derecha): hojas de lenga, ramas, misceláneas y semillas.

La concentración total de Hg se determinó mediante un autoanalizador de Hg (DMA-80). Todas las muestras se analizaron por duplicado, introduciendo cada 10 muestras un patrón certificado para comprobar la precisión del análisis (NIST 1547, NIST 1570a, NCS ZC 73018 y BCR 062). El flujo de deposición de Hg se calculó teniendo en cuenta la concentración de este metal y el flujo de deposición de cada fracción analizada de la hojarasca.

Se realizaron test ANOVA para verificar la existencia de diferencias significativas en la concentración de Hg y en los flujos de deposición de biomasa y de Hg en función de las fracciones de hojarasca y de las zonas de estudio.

Resultados

Flujo de biomasa

El promedio del flujo de *litterfall* (hojarasca, Σ hojas, ramas, misceláneas, semillas) entre los tres bosques de estudio fue de 266 g m⁻², siendo mayor en RO y menor en PN3 (Tabla 1). Las hojas fueron la fracción que más contribuyó al flujo de *litterfall* seguido de ramas, misceláneas y semillas, excepto en PN1 donde predominó la caída de misceláneas sobre ramas. En promedio, las hojas representaron el 84% del total de la hojarasca, las ramas el 9%, las misceláneas el 6% y las semillas el 1%, valores similares a los que se obtuvieron en un bosque del SE de Brasil^[5].

El flujo de biomasa total (la suma de las 4 fracciones analizadas) no presentó diferencias significativas entre los tres bosques ($p > 0.05$). No obstante, la localización del bosque sí introdujo diferencias significativas ($p = 0.000$) en el flujo de biomasa de ramas y semillas.

Tabla 1. Valor medio y desviación estándar del flujo de biomasa, concentración de Hg y flujo de Hg para cada fracción en las tres zonas de estudio. ND: no determinado.

	Parque Nacional 1	Parque Nacional 3	Río Olivia
Flujo de biomasa (g m^{-2})			
Hojarasca	276 ± 27	235 ± 40	287 ± 18
Hojas	245 ± 22	201 ± 34	222 ± 24
Ramas	14 ± 7	22 ± 6	36 ± 15
Misceláneas	16 ± 7	12 ± 4	20 ± 3
Semillas	1.5 ± 0.4	0.5 ± 0.3	10.3 ± 1.7
Concentración de Hg (ng g^{-1})			
Hojas	20 ± 5	23 ± 1	29 ± 4
Ramas	10 ± 2	9 ± 2	14 ± 4
Misceláneas	31 ± 2	23 ± 4	29 ± 2
Semillas	6 ± 1	ND	5 ± 1
Flujo de Hg ($\mu\text{g m}^{-2}$)			
Hojarasca	5.5 ± 0.5	5.1 ± 0.7	7.5 ± 1.0
Hojas	4.8 ± 0.6	4.6 ± 0.6	6.4 ± 1.2
Ramas	0.14 ± 0.06	0.20 ± 0.07	0.50 ± 0.31
Misceláneas	0.51 ± 0.28	0.28 ± 0.11	0.57 ± 0.07
Semillas	0.01 ± 0.00	ND	0.05 ± 0.02

Flujo de Hg al suelo forestal

Las fracciones que acumularon más Hg en las tres zonas de estudio fueron las misceláneas (promedio $28 \pm 4 \text{ ng g}^{-1}$) y las hojas (promedio $24 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$). En un estudio realizado en Tierra del Fuego [6] se ha visto que el líquen *Usnea barbata* (destacado por ser uno de los principales componentes de las misceláneas) es un gran acumulador de metales pesados, lo cual podría justificar que las misceláneas presentasen concentraciones de Hg más elevadas que las hojas. Los niveles de Hg_T en las hojas son semejantes a los observados por Obrist et al., que eran del orden de 26 ng g^{-1} [7], si bien son más bajos que los obtenidos en hojas de zonas boscosas de Vermont (EEUU) donde se alcanzaron valores de $50 \pm 19 \text{ ng g}^{-1}$ [8]. Por el contrario, las ramas y semillas mostraron una menor capacidad para retener Hg (promedios de 11 ± 3 y $6 \pm 1 \text{ ng g}^{-1}$, respectivamente).

El promedio del contenido de Hg en cada una de las fracciones analizadas fue significativamente diferente en función de la localización del bosque. Así, el Hg_T más alto en hojas y ramas se observó en la zona de RO, mientras que las misceláneas y las semillas tuvieron Hg_T mayores en PN1. Del mismo modo, las fracciones analizadas presentaron niveles de Hg_T significativamente diferentes entre ellas, siguiendo la secuencia: misceláneas>hojas>ramas>semillas.

La fracción que más contribuyó al flujo de Hg al suelo fueron las hojas, con un promedio para las tres zonas de estudio de $5 \pm 1 \mu\text{g m}^{-2}$, similar al flujo medio obtenido por Obrist et al. de $4.4 \mu\text{g m}^{-2}$ [7]. Por su parte, también como promedio de las tres zonas, el flujo de deposición de Hg a través de las misceláneas ($0.5 \pm 0.2 \mu\text{g m}^{-2}$) y de las ramas ($0.3 \pm 0.2 \mu\text{g m}^{-2}$) fue considerablemente menor que el de las hojas, mientras que la contribución de las semillas fue prácticamente nula. El mayor promedio del flujo de deposición de Hg a través de la hojarasca ($7.5 \pm 1.0 \mu\text{g m}^{-2}$) se registró en el bosque del río Olivia. En los bosques del Parque Nacional, el promedio del flujo de Hg al suelo a través de la hojarasca fue algo menor, aunque similar entre ellos, de $5.5 \pm 0.5 \mu\text{g m}^{-2}$ en PN1 y de $5.1 \pm 0.7 \mu\text{g m}^{-2}$ en PN3. Estos valores de flujo de deposición de Hg difieren bastante de los obtenidos en estudios realizados en bosques de EEUU que fueron del orden de $18 \pm 5 \mu\text{g m}^{-2}$ [8]. Los flujos de deposición de Hg entre las distintas fracciones fueron significativamente diferentes ($p=0.000$), siguiendo la secuencia hojas>misceláneas>ramas>semillas. No obstante, los flujos de deposición de Hg a través de la hojarasca no mostraron diferencias significativas en función de la zona de estudio.

Conclusiones

La fracción mayoritaria de la hojarasca fueron las hojas (84%) frente a las misceláneas que sólo supusieron el 6%, si bien ambas fracciones presentaron concentraciones de Hg semejantes. Ambos factores, flujo de biomasa y concentración de Hg, supusieron que las hojas



fuesen la fracción que contribuyó en mayor medida a la transferencia de Hg atmosférico al suelo (85-91%) en los bosques evaluados. Por su parte, ramas y semillas apenas contribuyeron al flujo de deposición de Hg al suelo. Los niveles obtenidos de flujo de deposición de Hg al suelo a través de la hojarasca fueron inferiores a los observados en otras zonas del planeta. Esto sugiere que la zona de estudio no parece estar expuesta a una fuerte deposición de Hg desde fuentes antrópicas cercanas, como podría ser la actividad urbana de la ciudad de Ushuaia. No obstante, para fortalecer esta perspectiva sería recomendable ampliar este estudio a más zonas boscosas del entorno urbano y extender a largo plazo la monitorización de la deposición de Hg a través de la hojarasca

Bibliografía

- [1] **Blackwell, B.D., Driscoll, C.T., Maxwell, J.A., Holsen, T.M.**, 2014. Changing climate alters inputs and pathways of mercury deposition to forested ecosystems. *Biogeochemistry*. 119(1-3): 215-228.
- [2] **Risch, M.R., DeWild, J.F., Krabbenhoft, D.P., Kolka, R.K., Zhang, L.**, 2012. Litterfall mercury dry deposition in the eastern USA. *Environmental Pollution*. 161: 284-290.
- [3] **Richardson, J.B. y Friedland, A.J.**, 2015. Mercury in coniferous and deciduous upland forests in northern New England, USA: implications of climate change. *Biogeosciences*. 12: 6737-6749.
- [4] **Lacerda, L.D., De Souza, M. y Ribeiro, M.G.**, 2004. The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental Pollution*. 129(2): 247-255.
- [5] **Teixeira, D.C., Montezuma, R.C., Oliveira, R.R. y Silva-Filho, E.V.**, 2012. Litterfall mercury deposition in Atlantic forest ecosystem from SE - Brazil. *Environmental Pollution*. 164: 11-15.
- [6] **Conti, M.E., Finoia, M.G., Bocca, B., Mele, G., Alimonti, A., Pino, A.** 2012. Atmospheric background trace elements deposition in Tierra del Fuego region (Patagonia, Argentina), using transplanted *Usnea barbata* lichens. 184: 527-538.
- [7] **Obrist, D., Pearson, C., Webster, J., Kane, T., Lin, C.J., Aiken, G.R., Alpers, C.N.** 2016. A synthesis of terrestrial mercury in the western United States: Spatial distribution defined by land cover and plant productivity. *Science of the Total Environment*. 568: 522-535.
- [8] **Juillerat, J.L., Ross, D.S. y Bank, M.S.** 2012. Mercury in litterfall and upper soil horizons in forested ecosystems in Vermont, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 31(8): 1720-1729.



CAÍDA DE HOJAS DE ROBLE COMO VÍA DE DEPOSICIÓN DE Hg ATMOSFÉRICO A UN SUELO FORESTAL

OAK LEAVES DROP AS ATMOSPHERIC Hg DEPOSITION PAHTWAY TO A FOREST SOIL

Méndez-López, Melissa^{1*}; Gómez-Armesto, Antía¹; Campillo-Cora, Claudia¹; Pérez-Rodríguez, Paula²; Moretto, Alicia³; Fernández-Calviño, David¹; Arias-Estévez, Manuel¹; Nóvoa-Muñoz, Juan Carlos¹

¹Área de Edafología e Química Agrícola, Facultade de Ciencias de Ourense, Universidade de Vigo, España, ²Laboratory of Hydrology and Geochemistry of Strasbourg (LHyGeS) - Université de Strasbourg/ ENGEEES, CNRS, Strasbourg, France, ³Instituto de Ciencias Polares, Ambiente y Recursos Naturales, Universidad Nacional de Tierra del Fuego, Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina

memendez@uvigo.es

Resumen

Se estudia la contribución de la caída de hojas en la transferencia de Hg atmosférico hacia el suelo de un bosque dominado por Quercus robur en el NO de España durante 2015, 2016 y 2017. Las muestras de material senescente (litterfall) se recolectaron mensualmente, del cual se separaron las hojas. El flujo anual de caída de hojas varió entre 313 y 450 g m⁻², con máximos en enero y diciembre. El flujo anual de Hg en 2015 fue el más alto (21.2 µg m⁻²) y estuvo notablemente influenciado por el flujo de biomasa foliar. En el suelo, la concentración de Hg en los horizontes Oi (promedio 49 ng g⁻¹) fue menor que en los horizontes Oe+Oa (promedio 72 ng g⁻¹), consistente con la diferente humificación de la materia orgánica del suelo. En los horizontes Oe+Oa, el Hg almacenado equivaldría a su deposición a través de las hojas durante 5 años.

Palabras clave: deposición, reservorio de mercurio, flujo de biomasa, horizontes orgánicos.

Introducción

El mercurio (Hg) es un metal pesado que permanece durante un periodo de tiempo variable en la atmósfera hasta que se deposita en los ecosistemas terrestres. El suelo es uno de los componentes de la biosfera que recibe un mayor aporte de Hg atmosférico, a donde puede llegar por deposición seca y/o deposición húmeda ^[1]. En los suelos forestales, la caída de hojas (fracción principal de la biomasa senescente o *litterfall*) es también una vía importante de transferencia de Hg desde la atmósfera al suelo, haciendo que la vegetación constituya un elemento clave en el ciclo global del Hg.

El Hg atmosférico tiende a acumularse principalmente en la biomasa aérea de la vegetación arbórea, siendo las hojas las que más contribuyen a la captación del Hg en los bosques caducifolios, donde representan el 70-75% de toda la hojarasca, especialmente en la estación otoñal ^[2]. El Hg puede estar adsorbido a la superficie de las hojas o bien puede incorporarse a su estructura interna a través de los estomas. Cuando finaliza su periodo activo, la abscisión de las hojas contribuye a transferir el Hg acumulado a las capas más superficiales del suelo a través de los procesos de descomposición de la materia orgánica. Posteriormente, buena parte de este Hg es almacenado en el suelo gracias a su elevada afinidad biogeoquímica con la materia orgánica, aunque una parte de ese Hg puede ser reemitido a la atmósfera ^[3].

De este modo, al igual que la vegetación, los suelos forestales están desempeñando un papel clave en la dinámica del Hg en los ecosistemas terrestres. No obstante, el calentamiento global ^[4], el cambio en las emisiones de Hg y la modificación de los usos del suelo ^[5] son procesos que pueden alterar la estabilidad del Hg retenido en los suelos forestales. Antes de profundizar en las consecuencias de los problemas antes citados en el ciclo del Hg, es necesario conocer cuánto Hg está incorporándose a los suelos desde la atmósfera. Una primera aproximación, que constituye el objetivo principal de este trabajo, es cuantificar la deposición de Hg al suelo a través de las hojas en una parcela de bosque caducifolio dominada por *Quercus robur*.

Adicionalmente, también se evaluarán los reservorios de Hg (Hg_{Tres}) y la influencia que sobre ello pueden tener los niveles C en los horizontes orgánicos de los suelos de la parcela.

Materiales y Métodos

Área de estudio

El estudio se desarrolló durante los años 2015, 2016 y 2017 en una parcela forestal (dominada por *Quercus robur*, roble) ubicada en el NO de España. La parcela de estudio presenta una superficie de 0.1 ha y un grado de cobertura arbórea del 80%.

Toma y preparación de muestras

Para recoger la biomasa senescente se instalaron 11 colectores distribuidos por toda la parcela con una superficie de 0.24 m² cada uno. Las muestras se tomaron con una periodicidad mensual. Para el estudio, solamente se seleccionaron las hojas de toda la biomasa senescente. Las muestras de hojas fueron secadas (en estufa a 35°C) y pesadas. En caso de que la masa de la muestra fuese insuficiente para determinar los niveles de Hg, se unificaron muestras de hojas procedentes de colectores próximos entre sí. Posteriormente, las muestras fueron trituradas y molidas. Además, se tomaron muestras de los horizontes orgánicos (Oi, Oe+Oa) en cuatro puntos de la parcela, teniendo en cuenta la masa de suelo por unidad de superficie y profundidad de cada horizonte. Las muestras de suelo también se secaron al aire, y luego fueron trituradas y molidas.

Determinación de Hg

La concentración total de Hg en las muestras de hojas y suelos se determinó, por duplicado, mediante un autoanalizador de Hg (DMA-80). La calidad del análisis se evaluó utilizando patrones certificados (NIST 1547, NIST 1570a, NCS ZC 73018 y BCR 062).

Resultados

Flujo de hojas

La cantidad de hojas presente en la biomasa senescente varió en los tres años de estudio, contribuyendo al 60% en 2015, al 51% en 2016 y al 34% en 2017. A escala mensual, el flujo de hojas más alto se observó en diciembre (188, 194 y 204 g m⁻² para 2015, 2016 y 2017, respectivamente) y también en enero de los años 2015 y 2017 (99 y 83 g m⁻², respectivamente). Esto concuerda con la época del año de mayor caída de biomasa en bosques templados caducifolios del hemisferio norte. El flujo anual de hojas siguió la secuencia: 2015>2017>2016 (450, 408 y 313 g m⁻², respectivamente), valores similares a los que obtuvieron en un bosque de roble del NE de España (434 y 440 g m⁻²)^[6]. Tanto el mes como la estación del año fueron factores que influyeron significativamente ($p=0.000$) en el flujo de hojas al suelo durante los tres años de estudio.

Flujo de Hg al suelo a través de las hojas

El Hg_T en las hojas aumentó con el tiempo de exposición a las masas de aire, especialmente desde abril-mayo, coincidiendo con la salida de las hojas, hasta febrero-marzo del año posterior, cuando caen las hojas más viejas. La concentración de Hg más baja fue de 2.4 ng g⁻¹ (mayo de 2015) y la más alta fue de 77.2 ng g⁻¹ (febrero de 2015). El promedio anual de la concentración de Hg en las hojas fue muy similar durante los tres años (36.7, 38.4 y 32.9 ng g⁻¹, respectivamente), siendo algo mayor que la concentración media de Hg (29.4 ng g⁻¹) obtenida en un bosque de roble del NE de EEUU^[7].

El año 2015 presentó el mayor flujo anual de deposición de Hg al suelo a través de la caída de hojas, seguido de los años 2017 y 2016 (21.2, 19.3 y 14.1 µg m⁻², respectivamente). Estos flujos de deposición de Hg son similares a los obtenidos por Juillerat et al.^[7]. Durante el periodo de estudio, los valores máximos del flujo de deposición de Hg se registraron en diciembre, cuando se deposita en torno al 50% de todo el Hg que llega al suelo a lo largo del año. No obstante, los mayores flujos de deposición de Hg no coinciden con la época de mayor concentración de Hg en las hojas (febrero-marzo), sino con los máximos de flujo de caída de

biomasa foliar (Figura 1). Tanto la concentración de Hg como el flujo de deposición de Hg a través de las hojas variaron significativamente en función del mes y de las estaciones.

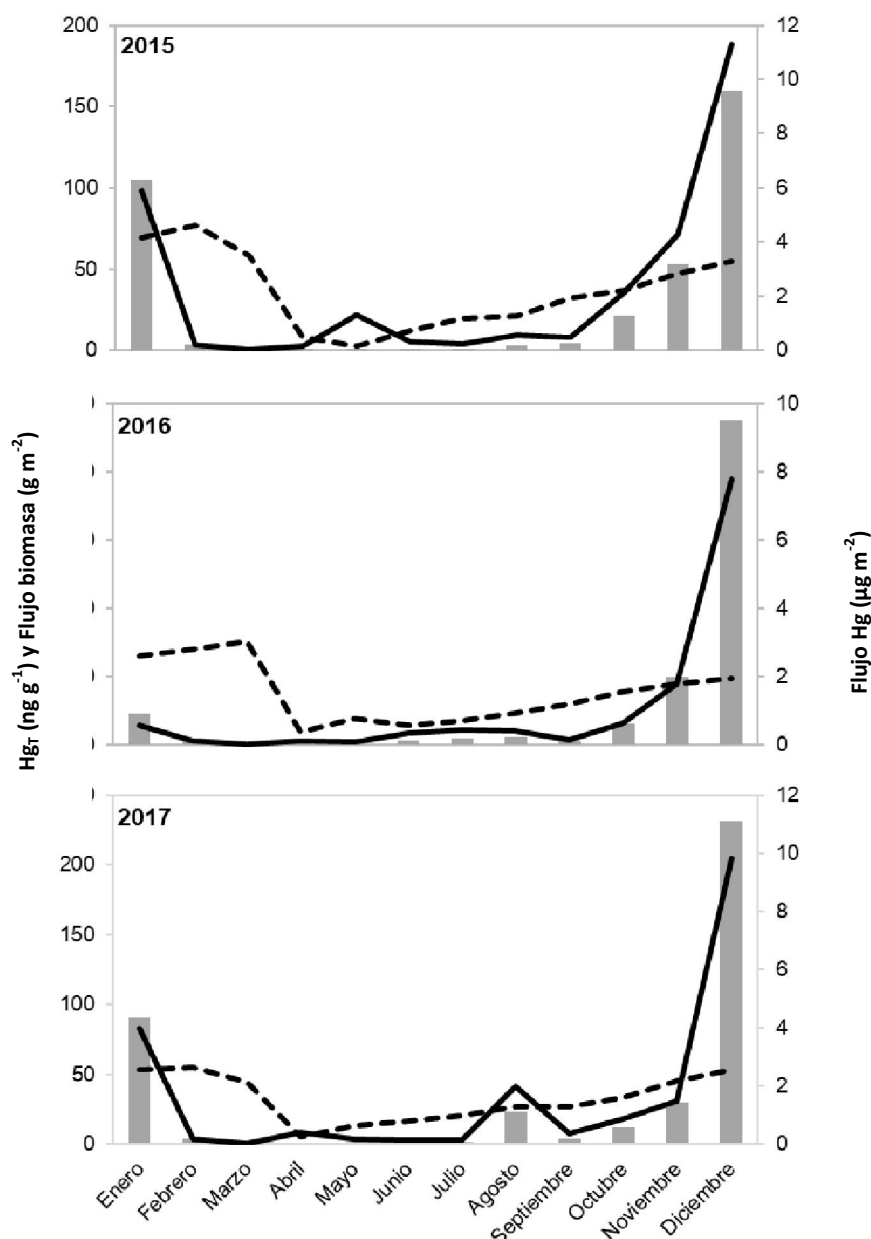


Figura 1. Valor medio mensual de la concentración de Hg (línea a trazos), flujo de biomasa foliar (línea continua) y flujo de deposición de Hg (barras) para los diferentes años de estudio.

Concentración y reservorio de Hg en los horizontes O

Los horizontes Oe+Oa presentaron una concentración media de Hg_T claramente superior (72 ng g^{-1}) que la de los horizontes Oi (49 ng g^{-1}), a pesar de que estos últimos mostraron un contenido medio total de C orgánico del 46% comparado al 30% de los Oe+Oa. Esto se debe a que una mayor humificación de la materia orgánica, más reactiva biogeoquímicamente, contribuye en mejor medida a la retención de Hg_T coincidiendo con lo evidenciado en estudios previos [7, 8]. En cuanto al Hg almacenado en los suelos (Hg_{Tres}), este fue muy superior en los horizontes Oe+Oa ($101 \pm 54 \mu\text{g m}^{-2}$) que en los horizontes Oi ($11 \pm 2 \mu\text{g m}^{-2}$) consecuencia de la mayor densidad de las capas Oe+Oa, de su mayor espesor y también de su mayor reactividad biogeoquímica.



Conclusiones

El flujo máximo de la caída de hojas fue durante el otoño y la concentración de Hg en las hojas aumentó progresivamente con el tiempo de exposición a las masas de aire. El flujo mensual de deposición de Hg estuvo estrechamente relacionado con el flujo de caída de las hojas senescentes, siendo máximo en diciembre para los tres años de estudio.

La concentración y el reservorio de Hg fueron mayores en los horizontes Oe+Oa que en los horizontes Oi, lo cual indica que el contenido en Hg no depende tanto del contenido total de carbono orgánico del suelo sino del grado de humificación de la materia orgánica. Así, en la parcela de estudio, el Hg almacenado en los horizontes Oe+Oa de los suelos equivaldría aproximadamente al que se deposita mediante la caída de hojas durante 5 años.

Bibliografía

- [1] **Blackwell, B.D., Driscoll, C.T., Maxwell, J.A. y Holsen, T.M.**, 2014. Changing climate alters inputs and pathways of mercury deposition to forested ecosystems. *Biogeochemistry*. 119(1-3): 215-228.
- [2] **Risch, M.R., DeWild, J.F., Krabbenhoft, D.P., Kolka, R.K. y Zhang, L.**, 2012. Litterfall mercury dry deposition in the eastern USA. *Environmental Pollution*. 161: 284-290.
- [3] **Xin, M., Gustin, M. y Johnson, D.**, 2007. Laboratory investigation of the potential for re-emission of atmospherically derived Hg from soils. *Environmental science & technology*. 41(14): 4946-4951.
- [4] **Richardson, J.B. y Friedland, A.J.**, 2015. Mercury in coniferous and deciduous upland forests in northern New England, USA: implications of climate change. *Biogeosciences*. 12: 6737-6749.
- [5] **Lacerda, L.D., De Souza, M. y Ribeiro, M.G.**, 2004. The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental Pollution*. 129(2): 247-255.
- [6] **Bou, J., Caritat, A. y Vilar, L.**, 2015. Litterfall and growth dynamics relationship with the meteorological variability in three forests in the Montseny natural park. *Folia Forestalia Polonica, series A*. 57(3): 145-159.
- [7] **Juillerat, J.L., Ross, D.S. y Bank, M.S.** 2012. Mercury in litterfall and upper soil horizons in forested ecosystems in Vermont, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 31(8): 1720-1729.
- [8] **Obrist, D., Pearson, C., Webster, J., Kane, T., Lin, C.J., Aiken, G.R. y Alpers, C.N.** 2016. A synthesis of terrestrial mercury in the western United States: Spatial distribution defined by land cover and plant productivity. *Science of the Total Environment*. 568: 522-535.



REMOCIÓN DE Cr EN SEDIMENTOS DE FONDO CONTAMINADOS MEDIANTE UN SISTEMA DE CONTENCIÓN CON *LIMNOBIUM* *LAEVIGATUM*

REMOVAL OF Cr IN CONTAMINATED BOTTOM SEDIMENTS THROUGH CONTAINMENT SYSTEM WITH *LIMNOBIUM LAEVIGATUM*

Martino, Lucila¹, Fernández San Juan, M. Rocío², D' Angelo, Cristian¹

¹ UNCPBA, FCE / Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN). Tandil, Argentina, ² UNCPBA, FCV / Centro de Investigación Veterinaria Tandil (CIVETAN). Tandil, Argentina.

lumartino91@gmail.com

Resumen

Debido a la toxicidad de los metales pesados y a su capacidad de acumularse en agua, sedimentos, plantas y diversos organismos, se buscan alternativas de eliminación que sean ecológicas y rentables, como la fitorremediación. En este trabajo se estudió la remoción de Cr en sedimentos utilizando un sistema de contención con macrófitas flotantes Limnobium laevigatum, a diferentes tiempos de exposición. La cuantificación de Cr en sedimentos y en plantas se realizó mediante la técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), utilizando curvas de calibración con coeficientes de correlación mayores a 0,94 en ambos casos. La macrófita flotante Limnobium laevigatum absorbió Cr durante todos los tiempos de exposición estudiados en este trabajo, alcanzando una concentración de $416 \pm 9,8$ mg/kg al finalizar el ensayo, mientras que la concentración de Cr disminuyó significativamente hasta un valor de $24 \pm 1,95$ mg/kg a los siete días de exposición.

Palabras clave: sedimento; cromo; fitorremediación; LIBS.

Introducción

La contaminación del medio acuático con metales pesados ha atraído una considerable atención pública durante las últimas décadas (Peng et al., 2008; Mishra y Tripathi, 2008). Cuando se liberan al medio ambiente, los metales pesados pueden llegar a cursos de agua superficiales y subterráneos a través de diferentes mecanismos de transporte. Una vez allí, estos pueden depositarse en los sedimentos, o ser absorbidos y adsorbidos por las plantas y los animales. A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados son esencialmente no biodegradables. En consecuencia, estos elementos se acumulan en los tejidos corporales de los organismos vivos y sus concentraciones aumentan a medida que pasan de niveles tróficos más bajos a niveles tróficos más altos (Ali et al., 2013). Entre los metales pesados más tóxicos se encuentran el Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, As y Sn (Wright, 2007; Ghosh, 2010).

La búsqueda de alternativas ecológicas y rentables para la eliminación de metales tóxicos ha aumentado. Un ejemplo de esto es la aplicación de tecnologías de fitorremediación, las cuales se basan en el uso de plantas para reducir, eliminar, degradar o inmovilizar productos químicos nocivos. Esto puede reducir el riesgo de contaminación en suelos, lodos, sedimentos y agua a través de la eliminación, degradación o contención de contaminantes (Zavoda et al., 2001; Kamal et al., 2004). La fitorremediación ofrece una alternativa rentable, no intrusiva y segura con respecto a las técnicas de limpieza convencionales. Debido a estas características, es importante avanzar en el estudio de las aplicaciones de tecnologías de fitorremediación y perfeccionarlas para que puedan ser aplicadas para la remoción de metales en sedimento contaminado.

El objetivo de éste trabajo fue evaluar la remoción de Cr en sedimentos de fondo utilizando un sistema de contención con macrófitas flotantes. De ésta manera, se pretende estudiar y proponer una potencial herramienta que pueda ser aplicada *in situ* en sedimentos de cuerpos de agua que se encuentren contaminados con metales pesados.

Las determinaciones de Cr se hicieron mediante la técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es una técnica de diagnóstico sencilla que permite la detección y cuantificación de elementos atómicos mediante el estudio de líneas de emisión de plasma producido por láser de alta potencia (Di Rocco, 1995; Barbini et al., 2000; Cremers et al., 2006).

Materiales y métodos

Para la realización del ensayo, se utilizaron las macrófitas flotantes *Limnobium laevigatum* (Fig. 1). Las macrófitas fueron recolectadas de un sitio en el Arroyo Blanco (Tandil, Argentina) con concentraciones naturales de metales (Martino et al., 2016). Luego, fueron llevadas al laboratorio, en donde se lavaron y se aclimataron durante 10 días bajo condiciones controladas de luz, temperatura y aireación. El sedimento utilizado en el ensayo también fue retirado del mismo sitio, y una vez en el laboratorio fue secado y tamizado (2 mm).



Figura 1. Macrófitas flotantes *Limnobium laevigatum*.

Posteriormente, para el armado del ensayo, se utilizaron acuarios de 3 L de capacidad por cada tiempo de estudio seleccionado (T1: 1 día, T2: 4 días y T3: 7 días). En cada acuario, se colocaron 185 g de sedimentos contaminados (a 100 mg/kg con $K_2Cr_2O_7$), un sistema de contención con 6 macrófitas flotantes (50 g peso húmedo) y 1,4 L de agua declorinada sin contaminar. El ensayo se realizó por triplicado con un tratamiento control para cada tiempo de estudio (Fig. 2). El sistema de contención consistió en una estructura de red sumergible que permitió que las plantas permanezcan en contacto con el sedimento del fondo, impidiendo que éstas suban a la superficie.

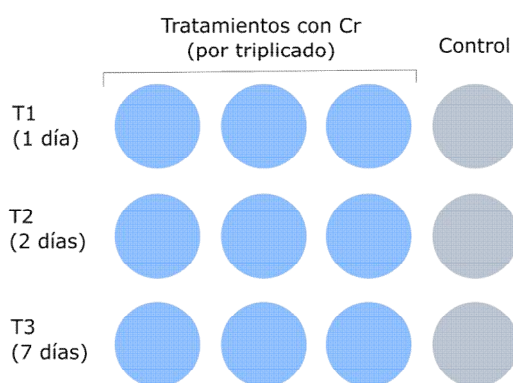


Figura 2. Esquema del ensayo.

Al finalizar cada tiempo de estudio correspondiente, se retiraron todas las macrófitas y se dejó reposar el sedimento en el acuario durante 10 días. Luego se procedió a su posterior secado y tratamiento para la determinación de Cr mediante la técnica LIBS. Para la cuantificación de Cr en sedimento, las muestras se secaron hasta peso constante a 95 °C y se comprimieron en un compactador a 95 MPa durante un minuto para la conformación de pastillas. Para el caso de las macrófitas se procedió a su secado (95°C) y su posterior calcinación (475 °C) para obtener

un polvo fino. Luego, las muestras se homogeneizaron con CaO y un agregado de agua destilada para mejorar la cohesión y lograr una matriz sólida. La mezcla fue comprimida y compactada en forma similar a los sedimentos.

Posteriormente, para la cuantificación de Cr se realizó un análisis de la línea espectral (3578,7 Å) y se implementó un método tradicional de curvas de calibración realizadas con muestras contaminadas a diferentes concentraciones (intensidad de la línea de emisión en función de la concentración). Las curvas de calibración obtenidas para el Cr en sedimentos y macrófitas poseen un coeficiente de correlación R^2 de 0,99 y 0,94 respectivamente.

Resultados

La variación de la concentración de Cr en sedimento y en *Limnobiium laevigatum* en función del tiempo de exposición se muestra en las figuras 3-a y 3-b, respectivamente. La concentración de Cr en sedimento en el momento inicial fue de $112 \pm 5,57$ mg/kg, y a las 24 horas, la concentración fue de $32 \pm 7,74$ mg/kg. Es decir, la concentración de Cr en sedimento disminuyó en más de un 70% durante el primer día, y continuó disminuyendo hasta un valor de $24 \pm 1,95$ mg/kg a los siete días de exposición. Sin embargo, en el tiempo de estudio, la concentración de Cr en sedimento no alcanzó los niveles iniciales del sedimento sin contaminar, mostrando diferencias significativas respecto a los tratamientos control (** $p < 0,001$). Por otro lado, la concentración de Cr en *Limnobiium laevigatum* al inicio del ensayo fue de $12 \pm 1,8$ mg/kg, y aumentó significativamente luego de un día de exposición al sedimento contaminado (** $p < 0,001$). Este comportamiento se observó durante todo el tiempo de estudio, alcanzando un valor de $416 \pm 9,8$ mg/kg al finalizar el ensayo. El aumento de concentración de cromo en las macrófitas está relacionado con su disminución en el sedimento, y los resultados finales de estas concentraciones no son comparables entre sí debido a que los volúmenes tanto de macrófitas como de sedimentos son diferentes.

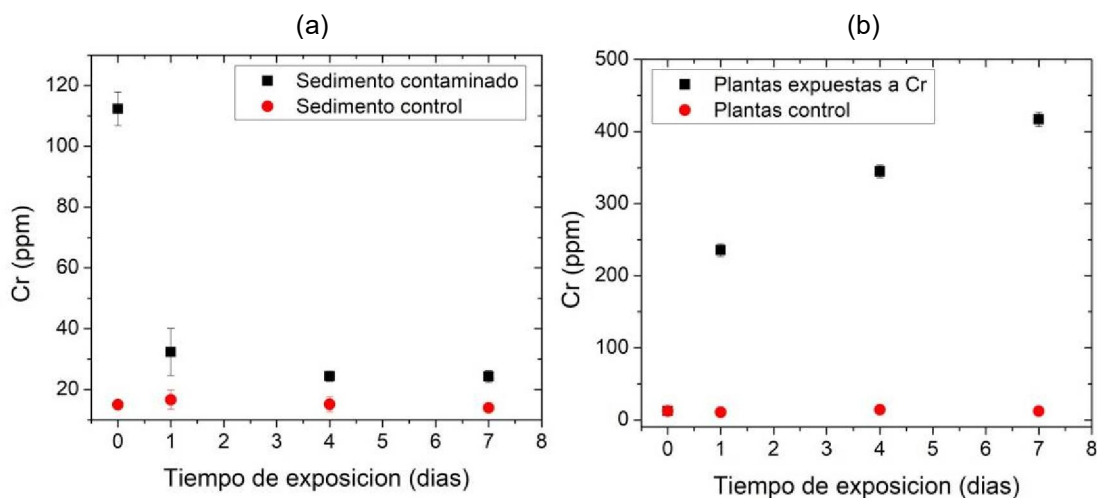


Figura 3. (a) Concentración de Cr (mg/Kg) en sedimento en función del tiempo de exposición; (b) Concentración de Cr (mg/Kg) en macrófitas *Limnobiium laevigatum* en función del tiempo de exposición.

Conclusiones

El sistema de contención de las macrófitas flotantes funcionó correctamente, permitiendo el contacto de las plantas con el sedimento de fondo. La macrófita flotante *Limnobiium laevigatum* demostró capacidad de absorción de Cr en sedimentos de fondo durante todos los tiempos de exposición estudiados en este trabajo. La remoción de Cr del sedimento ocurrió principalmente durante las primeras 24 horas de exposición. La concentración de Cr en sedimento disminuyó significativamente para los tiempos estudiados en este trabajo. Sería interesante realizar ensayos con tiempos de exposición más largos para determinar si mediante éste método es posible alcanzar las concentraciones iniciales del sedimento sin contaminar.



Bibliografía

- Ali H, Khan E, Sajad MA.**, 2013. Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications. *Chemosphere* 91: 869-881.
- Barbini R., Colao F., Fantoni R., Lazic V., Palucci A. , Capitelli F. y Van Der Steen H.J.L.**, 2000. Laser Induced Breakdown Spectroscopy for semi-quantitative elemental analysis in soils and marine sediments. Roma. Proceedings of EARSeL-SIG-Workshop LIDAR, Dresden/FR. N° 1. 122-129 pág.3
- Cremers D. A. y Redziemski L. J.**, 2006. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Arizona. John Wiley & Sons, Ltd. Pág 302.
- Di Rocco H. O.**, 1995. Física Atómica Aplicada. Tandil. Departamento de impresiones y Publicaciones de la Universidad del Centro de la Provincia de Bs. As. 257 pág.
- Ghosh, S.**, 2010. Wetland macrophytes as toxic metal accumulators. *Int. J. Environ. Sci.* 1, 523–528.
- Martino L., D'Angelo C., Rodríguez C., Díaz Pace D.**, 2016. Análisis de metales pesados de la Cuenca del Arroyo Langueyú mediante la técnica LIBS. I Jornadas Internacionales de Ambiente y III Jornadas Nacionales de Ambiente. Resúmenes extendidos. Pág. 312-314. Tandil.
- Mishra VK and Tripathi BD.**, 2008. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology.* 99: 7091–7097.
- Peng K, Chunling L, Laiqing L, Xiangdong L, Zhenguo S.** 2008. Bioaccumulation of heavy metals by the aquatic plants *Potamogeton pectinatus* L. and *Potamogeton malaianus* Miq. and their potential use for contamination indicators and in wastewater treatment. *Science of the total environment.* 392: 22-29.
- Wright, R.T.**, 2007. Environmental Science. Toward a Sustainable Future. Prentice Hall of India, New Delhi.



IMPACTO DEL PASTOREO DEL GANADO BOVINO EN LOS CURSOS DE AGUA DE PASTIZALES DEL ECOTONO FUEGUINO

LIVESTOCK GRAZING IMPACT ON FRESHWATER COURSES FROM GRASSLANDS OF THE FUEGIAN ECOTONE

Diodato, Soledad¹²; Morella, Micaela²; González Garraza, Gabriela¹²; Mansilla, Romina¹²; Escobar, Julio¹; Moretto, Alicia²¹.

¹ Centro Austral de Investigaciones Científicas (CADIC) -CONICET, ² Instituto de Ciencias Polares, Ambiente y Recursos Naturales, Universidad Nacional de Tierra del Fuego.

sole22diodato@gmail.com

Resumen

En la zona ecotonal de Tierra del Fuego no se conoce hasta el momento el efecto del pastoreo bovino sobre los cursos de agua que sirven como abrevaderos naturales del ganado. El objetivo de este trabajo fue evaluar el estado ambiental de arroyos someros en pastizales con y sin pastoreo bovino. Durante enero de 2018 se seleccionaron cursos de agua en tres pastizales para cada condición, se registraron variables fisicoquímicas y se determinaron parámetros químicos y microbiológicos indicadores de calidad del agua. En promedio, los sitios pastoreados presentaron mayores valores de silicatos, DBO y bacterias coliformes, y menores concentraciones de nitrógeno, fósforo y clorofila a. Aunque el Análisis de Componentes Principales no mostró una separación clara de los sitios de acuerdo a su condición de pastoreo, el índice de calidad de aguas reveló mejor calidad en los sitios no impactados por pastoreo.

Palabras clave: eutrofización, materia orgánica, nutrientes, pastoreo.

Introducción

El pastoreo por ganado bovino produce serios impactos en el suelo, la vegetación y el agua. Los pastizales húmedos se deterioran debido a la incorporación de nutrientes en exceso (a través del aporte de excretas) generando eutrofización en el agua y acelerando la recirculación de los mismos en todo el ecosistema (Bilotta et al., 2007). En Tierra del Fuego, el ganado doméstico fue introducido a fines del siglo XIX, conociéndose los impactos provocados en los humedales de la región norte o de estepa (Anchorena et al., 2001). Sin embargo, no existe documentación sobre la región ecotonal, la cual en los últimos años ha incrementado su ganadería bovina en un 200% (Livraghi, 2011).

En los pastizales del ecotono fueguino, el ganado utiliza los arroyos circundantes como abrevaderos naturales, lo que permite que los animales tengan acceso constante a ellos alterando la calidad del agua y provocando efectos directos e indirectos sobre el humedal. Por ello, el objetivo del trabajo fue evaluar el estado ambiental de arroyos someros en pastizales con y sin pastoreo bovino del ecotono fueguino.

Materiales y Métodos

Los suelos de la región de ecotono fueguino poseen una enorme variabilidad en geoformas y materiales principalmente de origen glaciario, en el caso de los suelos de praderas húmedas son ácidos, la textura es areno franco, con 25 % de materia orgánica y 0,2 % de N total (Moretto et al., 2016). En cuanto a la vegetación, las monocotiledóneas presentan una cobertura del 49%, de las cuales un 38% corresponde a gramíneas, seguidas por las briófitas (27%) (Moretto et al., 2015).

Durante enero de 2018 se seleccionaron en la región ecotonal cursos de agua en tres pastizales húmedos para cada condición de pastoreo (NP= no pastoreado; P=pastoreado; n=6; Figura 1): dos ubicados en la Ea. María Cristina (MCNP y MCP), dos en la Ea. Río Claro (RCNP y RCP), uno en la Reserva Corazón de la Isla (RCI, no pastoreado), y otro en la Ea. Los Cerros (LC, pastoreado). Los sitios MCNP y MCP son arroyos pertenecientes a la cuenca del Río Ewan (tramo superior y medio, respectivamente), los sitios RCNP y RCP son tramos del

Río Ona (RCNP aguas arriba de RCP) de la cuenca del Río Grande, el sitio RCI se sitúa sobre el Río Mimica de la cuenca del Río Claro y el arroyo en LC pertenece a la Cuenca del Río Fuego. Todos los cursos presentan una pendiente del terreno no mayor a los 10° y desaguan finalmente en el Océano Atlántico.



Figura 1. A. Mapa del área de estudio con los seis sitios de muestreo en el centro de Tierra del Fuego. (modificado de Caruso Ferme (2016)). Por referencias ver texto. B. Fotografías de un sitio no pastoreado y uno pastoreado.

Se registraron variables fisicoquímicas *in situ* (temperatura, pH, conductividad, oxígeno disuelto (OD) y sólidos totales disueltos (STD)) utilizando un sensor multiparamétrico Hanna y se recolectaron muestras compuestas de agua para las determinaciones químicas. Una vez en laboratorio, las muestras se filtraron para determinar nutrientes disueltos (nitratos, nitritos, amonio, fosfatos y silicatos), clorofila a (Cl a), materia orgánica particulada (MOP) y material particulado en suspensión (MPS), además de demanda biológica de oxígeno (DBO). Estos parámetros químicos se determinaron siguiendo los protocolos validados internacionalmente (APHA, 2005), utilizando en el caso de los nutrientes disueltos los kits de reactivos colorimétricos Hach (Hach Company, USA). Además, se recolectaron dos muestras de agua por sitio en envases estériles para la determinación de bacterias coliformes totales y fecales utilizando el método del Número Más Probable de Colilert (Laboratorios IDEXX, USA). Se realizaron ANOVAs para verificar la existencia de diferencias significativas entre ambas condiciones de pastoreo y se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson entre pares de variables analizadas. Se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP) para detectar patrones entre algunas de las variables estudiadas y los sitios de muestreo utilizando el software STATISTICA 7.0. Finalmente se calculó un Índice de Calidad de Aguas (ICA) desarrollado por la Fundación Nacional de Saneamiento (NSF) de EEUU (tomado de Water Research Center, B.F. Environmental Consultants Inc., Dallas, USA) que incluyó los siguientes parámetros: OD, bacterias coliformes fecales, pH, DBO, nitratos, fosfatos y sólidos totales (STD+MPS).

Resultados

En promedio, los sitios pastoreados presentaron mayores valores de silicatos, DBO y bacterias coliformes totales y fecales (Tabla 1); mientras que los no pastoreados se caracterizaron por presentar mayores valores de temperatura, Cl a, MOP y MPS. Sin embargo, sólo se hallaron diferencias significativas entre ambas condiciones de pastoreo sólo en la temperatura ($p=0,018$). Esta diferencia puede deberse a que la toma de muestras se realizó durante distintos días del mismo mes en una misma franja horaria, y al tratarse de cursos de agua muy someros (promedio de 17,5 cm de profundidad), este parámetro puede variar intensamente.

La ausencia de diferencias significativas en la concentración de bacterias coliformes fecales entre los sitios NP y P (Tabla 1) se debe a la gran variabilidad existente entre ellos (NP entre 2 y 187 NMP 100ml⁻¹; P entre 99 y 1425 NMP 100ml⁻¹). La concentración de las bacterias coliformes es un claro indicador de la cantidad de ganado y es susceptible al tiempo transcurrido desde la defecación.

Tabla 1. Valores medios \pm desvío estándar de los parámetros determinados en los sitios pastoreados y no pastoreados del ecotono fueguino.

Variables	No pastoreados	Pastoreados
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	15,67 \pm 4,36	10,87 \pm 1,25
pH	7,4 \pm 0,85	7,47 \pm 0,84
Conductividad (mS cm^{-1})	0,24 \pm 0,02	0,22 \pm 0,11
Oxígeno Disuelto (mg L^{-1})	9,39 \pm 0,33	9,89 \pm 3,52
Sólidos Totales Disueltos (mg L^{-1})	173,83 \pm 17,76	162,33 \pm 75,14
Nitratos (mg L^{-1})	0,058 \pm 0,02	0,054 \pm 0,01
Nitritos (mg L^{-1})	0,039 \pm 0,01	0,042 \pm 0,02
Amonio (mg L^{-1})	0,013 \pm 0,01	0,005 \pm 0,01
Fosfatos (mg L^{-1})	0,014 \pm 0,00	0,009 \pm 0,01
Silicatos (mg L^{-1})	2,25 \pm 0,38	3,18 \pm 2,24
Clorofila a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8,32 \pm 11,08	3,95 \pm 1,76
Materia Orgánica Particulada (mgC L^{-1})	1,87 \pm 1,70	1,14 \pm 0,59
Material Particulado en Suspensión (mg L^{-1})	18,06 \pm 12,96	7,24 \pm 2,42
DBO (mg L^{-1})	2,00 \pm 2,65	5,67 \pm 4,93
Coliformes totales (NMP 100ml $^{-1}$)	635 \pm 846	11967 \pm 12190
Coliformes fecales (NMP/100ml $^{-1}$)	70 \pm 101	545 \pm 762

Sólo algunas de las variables presentaron correlaciones significativas entre sí ($r > 0,58$; Legendre y Legendre, 1998): pH-OD ($r = 0,62$), pH-silicatos ($r = -0,64$), pH-Cl a ($r = -0,70$), pH-MOP ($r = -0,73$), OD-silicatos ($r = -0,80$), Cl a-MOP ($r = 0,96$), Cl a-STS ($r = 0,83$) y MOP-STS ($r = 0,89$). El Análisis de Componentes Principales explicó el 78,3% de la varianza total mediante los primeros 3 componentes. El componente mayoritario ($F_1 = 42,7\%$) se correlacionó más fuertemente y de manera negativa con Cl a, MOP y MPS, variables relacionadas con la presencia de material de origen biótico; y positivamente con el pH (Figura 2A). En cuanto al F_2 (22,1%), este factor se correlacionó positivamente con el OD y negativamente con los silicatos. El F_3 (13,5%) se correlacionó positivamente con las variables que favorecen las condiciones para la eutrofización del sistema: nitrógeno inorgánico disuelto (NID)= nitratos + nitritos + amonio, fosfatos y bacterias coliformes fecales.

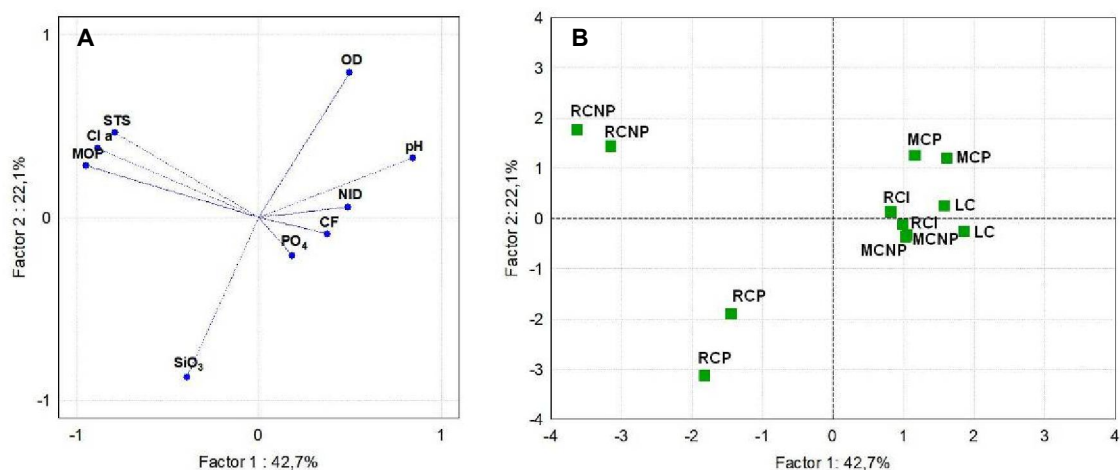


Figura 2. A. Proyección de las variables en el plano de los Factores 1 y 2. B. Proyección de los sitios de estudio en el mismo plano. Por referencias ver texto.

A pesar de que LC es el sitio con mayor carga animal, y que MCP tiene una mayor historia de pastoreo bovino, al proyectar los sitios en el plano con los dos primeros componentes (Figura 2B), no se logró evidenciar una separación de los mismos con los sitios no pastoreados RCI y MCNP. Los dos sitios de la Ea. Río Claro (RCNP y RCP), con una larga historia de pastoreo ovino previa al bovino, se separan del resto en función de sus altas concentraciones de Cl a, MOP y MPS, y menor valor de pH (promedio de 6,55). Las diferencias encontradas entre ambas condiciones de pastoreo dentro de la Ea. Río Claro se deben a que el sitio RCP presentó los mínimos valores de OD y los máximos de silicatos.

De acuerdo a los valores obtenidos del ICA, los cursos de agua estudiados presentan una buena calidad de agua (ICA entre 71 y 90), aunque se observa que los sitios no pastoreados presentan valores más cercanos a una excelente calidad de agua (ICA entre 91 y 100) que los sitios pastoreados que se acercan a una calidad media (ICA entre 51 y 70).

Tabla 2. Valores medios (\pm DS) del ICA para los seis sitios de estudio y para cada condición de pastoreo.

Condición de pastoreo	Sitio	ICA	ICA final
		media (\pm DS)	
No pastoreados	MCNP	79 ($\pm 4,2$)	85,3 ($\pm 5,6$)
	RCI	87,5 ($\pm 0,7$)	
	RCNP	89,5 ($\pm 0,7$)	
Pastoreados	MCP	75,5 ($\pm 3,5$)	73,5 ($\pm 8,2$)
	LC	80,5 ($\pm 0,7$)	
	RCP	64,5 ($\pm 10,6$)	

Conclusiones

Las condiciones propias de los pastizales fueguinos resultaron ser más determinantes aún que el impacto del pastoreo bovino, ya que no se han encontrado diferencias marcadas entre sitios pastoreados y no pastoreados. Esto podría significar que el impacto por el pastoreo bovino en los cursos de agua no es muy evidente o bien que el pastoreo en el ecotono fueguino debería llevarse a cabo de forma más intensiva para resultar significativo ya que las grandes extensiones de estos pastizales favorecen un menor impacto local. Sería interesante también incluir el estudio de los sedimentos fluviales y de bioindicadores de deterioro como el fitoplancton.

Bibliografía

- Anchorena J., Cingolani A., Livraghi E., Collantes M. y Stofella S.**, 2001. Manejo del pastoreo de ovejas en Tierra del Fuego. CONICET-INTA, Buenos Aires, 48 p.
- APHA**, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Bilotta G., Brazier R. y Haygarth P.**, 2007. The impacts of grazing animals on the quality of soils, vegetation, and surface waters in intensively managed grasslands. *Advances in Agronomy* 94: 237-280.
- Livraghi, E.** 2011. Los ovejeros del fin del mundo y su relación con la tecnología. Tesis de maestría. Flacso. 136 p.
- Legendre P., y Legendre L.**, 1998. Numerical Ecology. Developments in Environmental Modelling, 20. 2nd english ed., 853 p, Elsevier.
- Moretto A., Escobar J., Carranza M., Flotron M., Curto E. y Camargo S.**, 2015. Composición botánica preliminar del Sitio Piloto Ecotono Fueguino. XXXV JAB.
- Moretto A., Duram F. y Escobar, J.**, 2016. Suelos del Sitio Piloto Ecotono Fueguino. IV RAGSU.



ESTUDIO DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EN LA CUENCA DEL ARROYO TAPALQUÉ

STUDY OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN THE TAPALQUÉ CREEK BASIN

Miglioranza, Karina S.B.^{1,2}; Grondona, Sebastian^{1,2,3}; Glok Galli, Melisa⁴; Díaz, Emilia⁵, Mugnolo, Angela⁶

¹IIMyC-CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata, ³IGCyC-UNMDP; ⁴INMAT (UNCPBA)-CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Facultad de Ingeniería de Olavarría, ⁵Municipalidad de Olavarría, ⁶Municipalidad de Tapalqué

kmiglior@mdp.edu.ar

Resumen

Los plaguicidas organoclorados (POCs) son compuestos prohibidos a nivel mundial y definidos como sustancias orgánicas de características tóxicas, persistentes, ubicuas, bioacumulables, lipofílicas, factibles de transportarse y alcanzar los ecosistemas acuáticos. El arroyo Tapalqué presenta un comportamiento “ganador” o “efluente” durante todo su recorrido. El presente trabajo se enmarca en el proyecto de Observatorio de Calidad de Aguas de la cuenca del arroyo Tapalqué. El objetivo fue estudiar el estado actual de la calidad del agua superficial en lo que respecta a los niveles de POCs en la misma. Se estudiaron 11 sitios a lo largo de la cuenca. Las mayores concentraciones se observaron para α -endosulfan en todas las muestras analizadas, presentando además menores concentraciones de heptacloros, α - y γ -clordano, dieldrin y DDE. Los niveles de endosulfán encontrados en los sitios 1 y 10, correspondientes a zona agrícola y urbana respectivamente, mostraron valores por encima de los permitidos para la protección de la biota acuática, el resto de los plaguicidas estuvieron por debajo de 5 ng/L. Existe la necesidad de continuar con los monitoreos a largo plazo, incluyendo otras matrices, de manera de poder implementar estrategias de prevención y/o remediación del ambiente acuático.

Palabras clave: plaguicidas organoclorados, cuenca arroyo Tapalqué, aguas superficiales.

Introducción

Las condiciones económico-políticas en las últimas décadas han favorecido un importante aumento del área cultivada en la región pampeana, especialmente a expensas de la soja, con un gran uso de plaguicidas y fertilizantes. Entre los plaguicidas, los organoclorados (POCs) son compuestos prohibidos a nivel mundial y definidos como sustancias orgánicas de características tóxicas, persistentes, ubicuas, bioacumulables, lipofílicas, factibles de transportarse por la atmósfera, de toxicidad a largo plazo y que pueden causar efectos adversos a la salud humana y efectos ambientales cerca y/o a distancia de las fuentes. Cuando son aplicados pueden degradarse por acción biológica o física, volatilizarse y/o migrar con el flujo de agua hacia el acuífero o bien ser arrastrados por escorrentía superficial y alcanzar cuerpos de agua cercanos (Miglioranza et al., 2013). La dispersión y movilización de estos contaminantes constituye una amenaza potencial para la salud humana y del medio ambiente, siendo necesario conocer la magnitud de dichos procesos.

Los cuerpos de agua superficial (arroyos, ríos, lagunas y humedales en general) se encuentran conectados al agua subterránea en la mayoría de los ambientes geográficos (Winter, 1999). Esta compleja interacción tiene un importante rol en el ciclo hidrológico, con fuerte impacto en la sustentabilidad y calidad del recurso hídrico. En el caso del arroyo Tapalqué, el mismo presenta un comportamiento “ganador” o “efluente” durante todo su recorrido (Varela, 1992; Auge, 1993; Díaz et al., 1997; Glok Galli et al., 2016), ya que recibe la descarga de agua desde el acuífero Pampeano, recurso hídrico subterráneo que constituye la principal fuente de abastecimiento para fines urbanos, agrícolas e industriales. De esta manera, la prevención y el cuidado del recurso hídrico subterráneo, así como de los cursos de agua superficiales que conforman a la cuenca del arroyo Tapalqué, son de vital importancia para lograr un uso sustentable de los mismos.



El presente trabajo se enmarca en el proyecto de Observatorio de Calidad de Aguas de la cuenca del arroyo Tapalqué, integrado por la Municipalidad de Olavarría, la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Centro de la Provincia de Buenos Aires (FIO-UNCPBA), el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria sede Olavarría (INTA Olavarría), la Municipalidad de Tapalqué y el Lab. de Ecotoxicología y Contaminación Ambiental de la UNMdP-CONICET. El objetivo de este trabajo fue estudiar el estado actual de la calidad del agua superficial en lo que respecta a los niveles de POCs en la cuenca del arroyo Tapalqué.

Materiales y Métodos

El arroyo Tapalqué es el principal curso de agua de su cuenca homónima con aproximadamente 3.500 km² de superficie, la cual ocupa mayoritariamente los partidos de Olavarría y Tapalqué, y abarca sectores menores al N del partido de Benito Juárez, al O y SO del partido de Azul y al S del partido de General Alvear. Su caudal medio a la altura de la ciudad de Olavarría es de 2 m³/seg según registros de la Dirección Provincial de Hidráulica, válidos para el período 1963-1991. Tiene sus nacientes en la Estancia La Nutria Chica y atraviesa el ejido de las ciudades de Olavarría y Tapalqué, hasta desembocar sus aguas en el Canal 11 del partido de Alvear. En su recorrido pasa por sectores en donde las actividades que se desarrollan influyen directamente en su composición, como son las agrícolas, ganaderas, recreativas y recepción de los desechos de la Planta Depuradora de Líquidos Cloacales de la localidad de Olavarría.

Muestreo de aguas: En el mes de septiembre del año 2017 se realizó un primer muestreo de agua del arroyo Tapalqué (Figura 1), recolectando un total de once muestras de agua superficial (debajo de 10 cm) por medio de botellas de vidrio color caramelo con tapa de teflón y se preservaron en frío hasta su traslado al laboratorio. Los análisis se realizaron por duplicado y dentro de la semana de colecta.

Extracción y purificación de agua superficial: Se realizó una extracción líquido-líquido con hexano: dcm (1:2), seguida por purificación en sílica gel activada según Gonzalez et al. (2012).

Análisis cuali-cuantitativo de contaminantes: El análisis cuali-cuantitativo de los plaguicidas involucró la determinación de HCHs (Hexaclorociclohexanos isómeros γ - β y $-\alpha$), Endosulfanes ($-\alpha$, $-\beta$ isómeros y Endosulfán Sulfato), Clordanos ($-\alpha$, $-\gamma$ isómeros), Heptacloros (Heptacloro y Heptacloro epóxido) y DDTs (p,p' -DDT, p,p' -DDE, p,p' -DDD). La identificación y cuantificación se llevó a cabo por medio de cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica (GC-ECD) según Miglioranza et al (2003). Se utilizó un cromatógrafo Shimadzu-17A equipado con detector de ⁶³Ni y columna capilar DB-5 Supelco de 0.25 μ m. de espesor de fase, 30 m. de longitud y de 0.25 mm de diámetro interno, operada en modo "splitless". La identificación se realizó de acuerdo a sus tiempos de retención relativa (RRT) al PCB #103 (estándar interno). Para garantizar la calidad de los análisis se realizaron blanco de instrumento, se utilizaron estándares internos y subrogados (PCB #103), blanco de laboratorio. La Tabla 1 muestra los sitios de muestreo.

Resultados

Las mayores concentraciones se observaron para α -endosulfan en todas las muestras analizadas, presentando además menores concentraciones de heptacloros, alfa y gama clordano, dieldrin y DDE (Tabla 1). El predominio del metabolito α endosulfan por sobre el β y con una relación lejana a la que posee la mezcla técnica de este plaguicida (70:30) indica que la presencia del mismo no se relaciona a un uso actual, sino que probablemente sea aporte por lavado desde el suelo. Los niveles de endosulfán encontrados en los sitios 1 y 10 mostraron valores por encima de los permitidos para la protección de la biota acuática (cuyo límite es 7 ng/L). Este insecticida de amplio espectro fue utilizado tanto para uso doméstico como en la agricultura, aplicado para el control de ácaros e insectos en una variedad de cultivos de valor comercial como frutas, tomate, algodón, tabaco, té, café, como así también sobre soja y maíz. No se observó un aumento en las concentraciones de plaguicidas a lo largo del curso del arroyo Tapalqué (Figura 2), como se esperaría en un curso superficial que atraviesa una cuenca agrícola, sino que la suma total de estos compuestos (con la excepción de los sitios 1 y 10) se mantuvo por debajo de los 5 ng/L. El S1 presentó niveles de endosulfán de 13.2 ng/L, debido posiblemente a la influencia de la agricultura cercana. Sin embargo, en las estaciones

S2, S3 y S4 las concentraciones responderían a una zona urbana con bajo impacto por agroquímicos. En S5, si bien las concentraciones son relativamente bajas, existe una mayor variabilidad de agroquímicos, encontrándose también heptacloros, clordanos, dieldrin y DDE.

Tabla 1.

Partido	Sitio de Muestreo	α Endosulfan	β Endosulfan	Heptacloro	Heptacloro epóxido	α Clordano	γ Clordano	Dieldrin	DDE	TOTAL	Observaciones
Olavarría	S1: Querandíes	13,21	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	13,21	Zona rural próxima a las nacientes del arroyo. Aguas claras y poco profundas.
	S2: Circunvalación SUR	0,63	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,63	Zona rural. Aguas claras con mayor profundidad.
	S3: Balneario CAE	1,02	<LD	0,69	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD	1,78	Zona urbana. Uso recreativo.
	S4: Parque Ezeverri	0,59	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,59	Zona urbana.
	S5: Puente Sierra Chica	0,85	<LD	<LD	0,13	0,69	0,35	0,51	0,38	2,91	Zona periurbana. Aguas abajo de la descarga de la planta depuradora de líquidos
	S6: Balneario San Miguel	3,33	<LD	<LD	<LD	<LD	0,08	0,18	<LD	3,59	Zona urbana. Uso recreativo.
Tapalqué	S7: Puente camino a Crotto	2,69	<LD	<LD	<LD	<LD	0,12	<LD	<LD	2,81	Zona rural.
	S8: Punta Tello	1,74	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	<LD	1,78	Zona periurbana.
	S9: Toma de agua ABSA	2,79	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,79	Zona urbana. Aguas arriba de la toma de agua.
	S10: Balneario Tapalqué	27,13	1,82	<LD	<LD	<LD	0,64	0,40	0,33	30,32	Zona urbana. Uso recreativo.

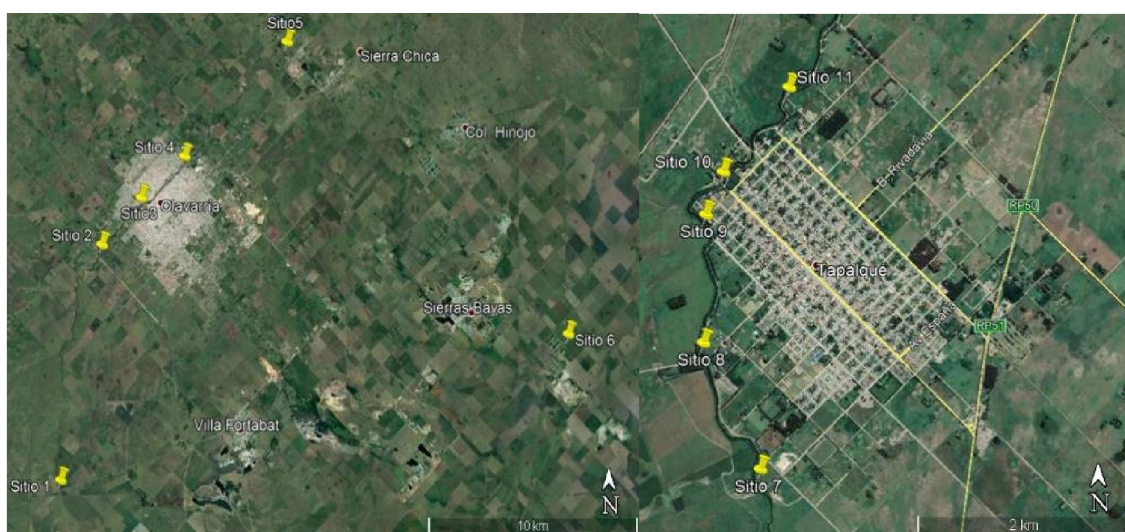


Figura 1. Sitios de muestreo.



Una posible explicación podría ser debido a escurrimiento preferencial de campos aledaños con historia de uso de agroquímicos. Es importante destacar que la presencia de heptacloro epóxido y DDE, metabolito del DDT, estaría mostrando un uso pasado de dichos plaguicidas. Si bien estos agroquímicos son lipofílicos, su presencia en el agua refleja la partición de los mismos principalmente en el material particulado en suspensión. Los niveles encontrados en la S10 responderían a un escurrimiento puntual cercano al área desde zonas agrícolas, si bien no se descarta algún aporte desde otras fuentes. Otros trabajos en zonas agrícolas de la Prov. de Buenos Aires han demostrado la presencia de endosulfanes en el orden de 10 ng/L, estando también por encima de los niveles guía para la protección de la biota acuática. Para comprender de una manera holística la calidad del agua de la cuenca, será necesario en futuros estudios realizar un estudio integral que permita comprender la dinámica de los plaguicidas en las distintas matrices.

Conclusiones

Si bien los plaguicidas organoclorados están prohibidos a nivel mundial, habiendo sido el endosulfan el último en entrar bajo la regulación del Convenio de Estocolmo, se encuentran presentes en los ambientes acuáticos, tal como la cuenca del arroyo Tapalqué. Algunos valores superaron los límites máximos permitidos para la protección de la biota acuática, llevando a la necesidad de continuar con los monitoreos a largo plazo, incluyendo otras matrices, de manera de poder obtener resultados para una implementación de estrategias de prevención y/o remediación del ambiente acuático.

Agradecimientos: A la Munic. de Olavarría, a través del área de Des. Sust. de la Sec. de Desarrollo Económico, y a la Munic. de Tapalqué, a través del área de Medio Ambiente, por el financiamiento de estos estudios.

Bibliografía

- Auge, M.P.**, 1993. Abastecimiento de agua potable a la ciudad de Olavarría, provincia de Buenos Aires – Informe final. CFI, Munic. de Olavarría, Obras Sanitarias de la Prov. Bs As 121 pp.
- Díaz, O., Colasurdo, V. y Usunoff, E.**, 1997. Inferencias hidrodinámicas a partir de datos hidroquímicos en la cuenca del arroyo Tapalqué. En: Cong Nac de Hidrogeología, Bahía Blanca, Bs Aires. 267-279.
- Glok Galli M., Martínez D.E., Colasurdo V., Grosman F., Sanzano P., Trezza M.A.**, 2016. Caracterización hidrogeoquímica e isotópica de la cuenca alta del arroyo Tapalqué, provincia de Buenos Aires. IX Congreso Argentino de Hidrogeología, Catamarca, Argentina. Taller de Calidad del Agua Subterránea. 272-279. ISBN: 978987-661-222-7.
- Miglioranza, KSB., Gonzalez, M., Ondarza, P., Shimabukuro V., Isla Fl., Fillmann G., Aizpun JE and Moreno VJ.** 2013. Assessment of Argentinean Patagonia pollution: PBDEs, OCPs and PCBs in different matrices from the Río Negro basin. Science of the Total Environment, 452-453, 275-285
- Varela, L.B.**, 1992. Escurrimiento subterráneo en la cuenca del arroyo Tapalqué. En: Situación Ambiental de la Prov de Bs As. Recursos y rasgos naturales en la evaluación ambiental. Coordinación: Dres. López, H.L. y Tonni, E.P. Comisión de Investigaciones Científicas, provincia de Bs As. Año II, N°11, 15 pp.
- Winter, T.C.** 1999. Relation of streams, lakes, and wetlands to groundwater flow systems. Hydr J, 7:28-45



EVALUACIÓN DE ÍNDICES DE POLUCIÓN E ÍNDICES DE RIESGO EN ZONA EXPUESTA A AGROQUÍMICOS, SUD ESTE PROVINCIA DE CÓRDOBA

POLLUTION AND RISK INDEXES ASSESSMENT IN AGROCHEMICALS EXPOSED AREAS, SOUTHEAST PROVINCE OF CORDOBA

Avendaño, Mara C.¹; Roqué, Pablo²; Lojo, Andrea¹, Palomeque, Miriam¹

¹Universidad Nacional de Córdoba, FCEFyN/ CICTERRA, ²Universidad Nacional de Córdoba, FCQ/ CEQUIMAP

avendano.mc@gmail.com

Resumen

Se presenta una evaluación parcial de los índices de polución y riesgo a la salud ambiental y humana para suelos superficiales del sur este de la provincia de Córdoba. Los muestreos fueron en mayo y diciembre de 2015 y junio del 2016. En las muestras de suelo se determinó el contenido semitotal y disponible de metales (Pb, Cr, Cd, Zn y Ni) siguiendo el protocolo de sBCR mediante detección por absorción atómica con horno de grafito y espectrometría de plasma inducido (ICP-MS) y se efectuó la determinación cuali y cuantitativa de pesticidas aplicando cromatografía gaseosa. Se calcularon: Índice de Polución integrado de Nemerow (NIPI) y el Índice de grado de contaminación total modificado (mCd) para evaluar polución total (metales y agroquímicos) e índices de evaluación de riesgo (HQ). Se expondrán gráficos y mapas de distribución por interpolación de los índices calculados. Los resultados obtenidos muestran que en general, se supera la línea de contaminación moderada.

Palabras clave: metales, pesticidas, polución, Córdoba.

Introducción

El nivel de especies químicas peligrosas en el ambiente ha sufrido un aumento significativo en los últimos años asociado al desarrollo tecnológico e industrial de la sociedad. Los posibles efectos sobre la salud humana de las especies químicas peligrosas en el suelo han sido ampliamente discutidos (Plumlee *et al.*, 2007). Los contaminantes afectan a la salud tanto humana (Abrahams, 2002) como animal, debido a las diferentes formas de exposición, incluyendo la ingestión involuntaria, inhalación, ingestión pasiva del polvo generado por el suelo, contacto dérmico, fundamentalmente a los niños pequeños en situación de riesgo (van Wijnen, *et al.* 1990)

El uso de plaguicidas ha ido en aumento con el fin de mejorar la calidad y cantidad de los alimentos para la creciente población mundial. Las prácticas agrícolas representan una fuente importante de riesgos porque constituyen uno de los grupos de contaminantes más peligrosos para la salud humana, la fauna y el medio ambiente. Además, la variaciones temporal y espacial de los metales pesados debidas tanto a la variabilidad natural de los suelos como a las actividades humanas, pueden ser consideradas como importantes indicadores para monitorear el impacto antrópico (Hong-Gui *et al.*, 2012). Se han encontrado variabilidad en metales pesados como Cu, Zn, Pb, Cd, Ni y Cr, como resultado de actividad antropogénica, entre otros, la agricultura (aplicación de fertilizantes, lodos de depuradora, pesticidas y otros).

La fracción de masa del contaminante en el suelo o sedimento fácilmente disponible para los receptores, incluidos los seres humanos (a través del tracto gastrointestinal, los pulmones o la piel) puede evaluarse utilizando métodos químicos, haciendo mediciones de línea base de la química total del suelo y estimación de lo disponible para ser absorbido por diferentes organismos que luego incorporan en su metabolismo. Por ello, en este trabajo se presenta la acumulación de químicos potencialmente tóxicos y la variabilidad observada en el estudio de distribución espacial y temporal realizado en una zona eminentemente agrícola al sur este de la provincia de Córdoba (Fig. 1).

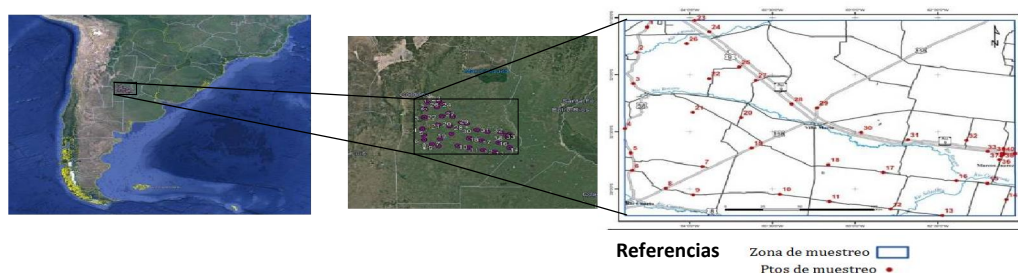


Figura 1. Área de estudio

Este estudio es el primero de estas características en la zona y contribuye a obtener información sobre el estado ambiental real de sus suelos.

Materiales y Métodos

Las muestras de suelos extraídas en los muestreos de mayo y diciembre de 2015 y de junio de 2016 fueron secadas a $40^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ antes de ser pesadas. Se tamizaron con una malla de plástico de $63 \mu\text{m}$ dado que la disponibilidad es controlada, entre otros factores, por el tamaño de las partículas.

La determinación del contenido semitotal de metales, se realizó con una metodología basada en los métodos estándar 3050B y 3052 de EPA (Tobergte and Curtis, 2013) con posterior análisis por espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS). Para obtener el contenido disponible de metales en suelo se utilizan los métodos estándares de extracción (Dean, 2007). De esta manera se pueden separar las fracciones de especies químicas fácilmente liberables y reducibles, que sumadas se considera la fracción disponible (Makris *et al.*, 2008). Considerando que el uso de los valores medios de la corteza terrestre ignora la variabilidad geoquímica natural local y que además, no corresponden a la fracción de la muestra en este caso en estudio, se podrían llegar a diagnósticos erróneos. Por este motivo hemos trabajado utilizando la fracción disponible de metales de un testigo, al que se considera no contaminado y proveniente de la misma zona en estudio (Abraham y Parker, 2008), el que se toma como valor de fondo para normalizar los datos de metales.

Los plaguicidas se extraen utilizando el método desarrollado por nuestro grupo de trabajo (Avendaño, *et al.* 2018) mediante técnica cromatográfica CG-ECD. Para confirmar la identidad de los pesticidas encontrados, se utilizó un sistema Thermo Scientific Trace CG1300 equipado con un espectrómetro de masas cuadrupolar GC-MS ISQ LT con una columna de $60 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{mHP-5-MS}$. En el caso de los pesticidas, se utilizó como valor de fondo el correspondiente a la mitad del límite de detección del método utilizado en su determinación.

Se calculó el Índice Integrado de contaminación de Nemerow (NIPI) para metales (Jiang *et al.*, 2014). Este índice indica el grado de contaminación de los metales considerados en el sitio.

$$NIPI = \frac{\sqrt{PI_{ave}^2 + PI_{max}^2}}{2}$$

PI_{ave} es el valor promedio de PI del metal y PI_{max} es el valor máximo de PI de metal considerado y PI es el índice de polución para cada metal analizado, calculado como el cociente entre C_i (la concentración disponible del metal para una muestra) y C_b (la fracción disponible de cada metal proveniente del testigo). Los valores de NIPI pueden encontrarse por debajo de 0,7 (no existe contaminación) y ser hasta superiores a 3 (alto nivel de contaminación) (Jiang *et al.*, 2014).

Para analizar las condiciones del suelo en el momento del estudio, se considera un índice general (para metales y pesticidas) de contaminación (mCd) tal como ha propuesto Abraham y Parker, 2008. Este valor permite evaluar el efecto sobre la salud humana. El grado de contaminación modificado se obtiene utilizando la siguiente expresión:

$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^n C_f^i}{n}$$

Siendo C la relación entre la concentración media de un contaminante (i , metales y pesticidas) en el suelo considerado y la concentración media de su concentración de fondo en la zona estudiada (Siegel et.al.1994) y " n " el número de potenciales contaminantes analizados. La clasificación de mCd varía de valores menores a 1,5 (muy bajo nivel de polución) a valores mayores a 8 (muy alto grado de contaminación).

Para la estimación de parámetros de riesgo de ingestión, inhalación y contacto dérmico en para niños de 0 a 6 años y trabajadores agrícolas se realizó el cálculo de coeficientes de peligro (HQ, que estima los riesgos no cancerígenos de un pesticida en suelos) e índice de peligro no cancerígeno (HI, a través de la ingestión, contacto dérmico e inhalación de suelo) según lo recomendado por US EPA, 1986.

Resultados

En la Fig. 2 se presentan los resultados obtenidos en los cálculos de índice de polución (NIPi).

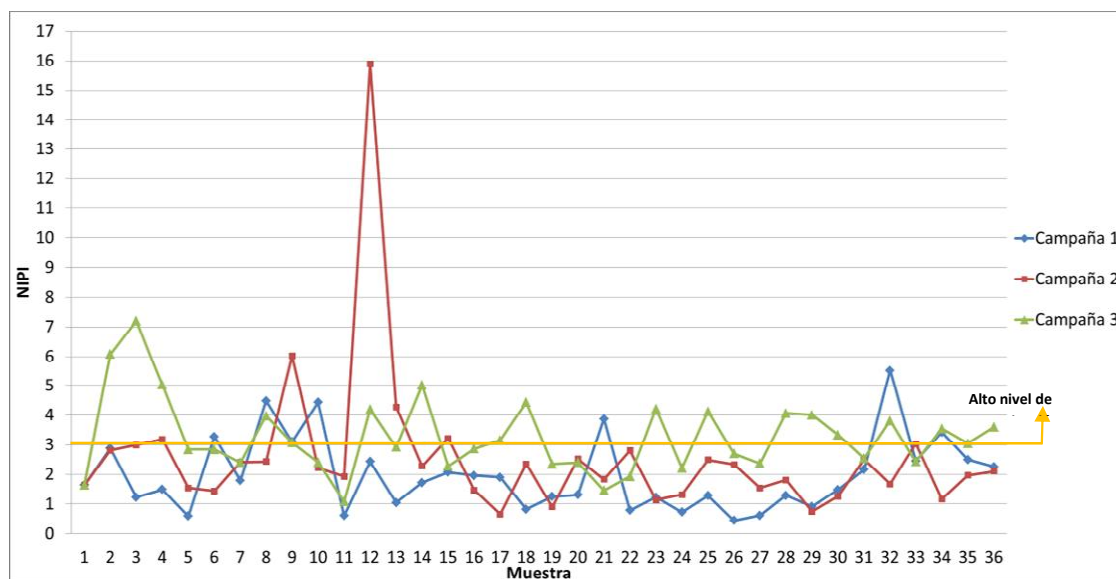


Figura 2. Índice Integrado de contaminación de Nemerow en metales para las tres campañas de muestreo.

Por otra parte, para evaluar el potencial riesgo sobre la salud humana y ambiental, se muestran los resultados obtenidos para los índices modificados de contaminación total (mCd , Fig. 3).

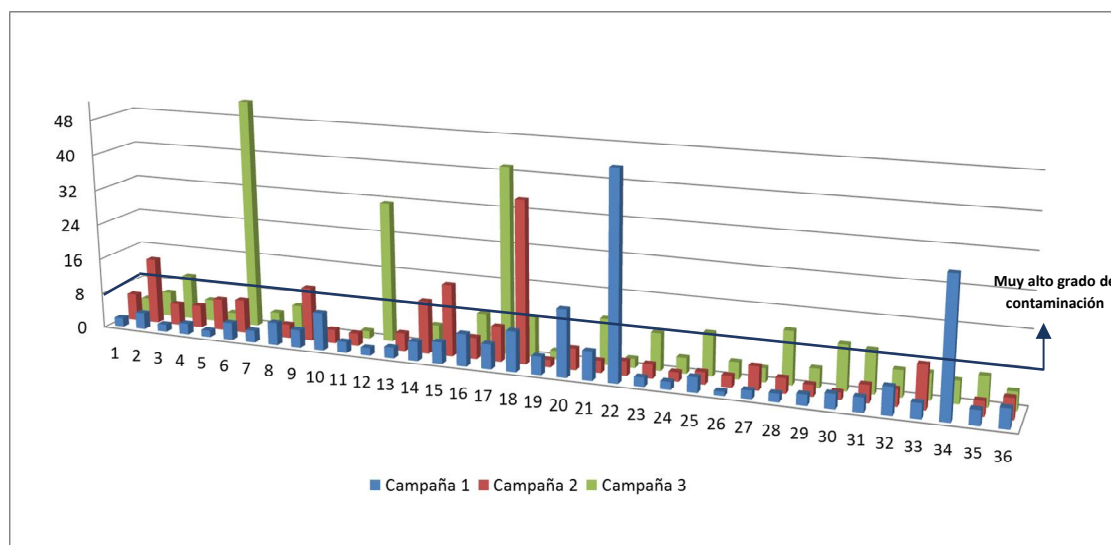


Figura 3. Índice modificado de contaminación total (mCd) hallado en las muestras para las tres campañas



Se obtuvieron los índices de riesgo para las poblaciones más vulnerables, niños y trabajadores. Para niños los valores máximos fueron: HQ ingestión $3,57E^{-02}$, HQ contacto dérmico $2,00E^{-03}$, HQ inhalación $3,32E^{-06}$, siendo HI de $3,77E^{-02}$. Para trabajadores agrícolas: HQ ingestión $9,43E^{-03}$, HQ contacto dérmico $5,66E^{-04}$, HQ inhalación $1,40E^{-06}$, siendo HI de $9,99E^{-03}$. Solo se determinaron los índices HQ y HI para un agroquímico (Clorpirifós) que fue detectado en la mayor parte de las muestras. Se están realizando los cálculos de HQ para otros agroquímicos en zonas particularmente afectadas para poder brindar mayor información.

Conclusiones

Se puede concluir que el estado de las muestras en el período muestreado presenta de moderada a elevada polución de los suelos, tanto por metales pesados como por agroquímicos, en la zona estudiada. Esta situación es más notable en la parte sur (muestras 7 a 22). Sin embargo, los índices de riesgo no cancerígeno para la salud de niños y trabajadores rurales no indicarían que las concentraciones de Clorpirifós puedan tener efectos nocivos para la salud. Aun así, es necesario ampliar el espectro de estudio de estos índices para los demás pesticidas hallados en las muestras.

Bibliografía

- Abrahams, P. W.** 2002. 'Soils: their implications to human health', *Science of The Total Environment*. Elsevier, 291(1–3), pp. 1–32. doi: 10.1016/S0048-9697(01)01102-0.
- Abraham, G. M. S. and Parker, R. J.** 2008. 'Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand', pp. 227–238. doi: 10.1007/s10661-007-9678-2.
- Avendaño, M. C., Roqué, P. and Palomeque, M. E.** 2018. 'An Efficient Extraction Method of Persistent Organic Pesticides in Soil Samples for Their Chromatographic Determination', *Soil and Sediment Contamination*. doi: 10.1080/15320383.2018.1465890.
- Dean, J. R.** 2007. *Bioavailability Bioaccessability and Mobility of Environmental Contaminants*. Edited by J. Wiley and Sons. Padstow.
- EPA** 2007. *ULTRASONIC EXTRACTION, Method 3550C*. Available at: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3550c.pdf>.
- Hong-Gui, D. et al.** 2012. 'Comprehensive assessment model on heavy metal pollution in soil', *International Journal of Electrochemical Science*, 7(6), pp. 5286–5296.
- Jiang, X. et al.** 2014. 'Potential ecological risk assessment and prediction of soil heavy-metal pollution around coal gangue dump', *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 14(6), pp. 1599–1610. doi: 10.5194/nhess-14-1599-2014.
- Makris, K. C. et al.** 2008. 'In Vitro Model Improves the Prediction of Soil Arsenic Bioavailability: Worst-Case Scenario', *Environmental Science & Technology*, 42(16), pp. 6278–6284. doi: 10.1021/es800476p.
- Plumlee, G. S. et al.** 2007. *The Toxicological Geochemistry of Dusts, Soils, and Other Earth Materials: Insights From In Vitro Physiologically-based Geochemical Leach Tests*, *American Geophysical Union*. Available at: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2003AGUFM.V51D0316P> (Accessed: 9 August 2018).
- Tobergte, D. R. and Curtis, S.** 2013. *Method 3052 EPA. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*, *Journal of Chemical Information and Modeling*. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- US EPA** 1986. *Pesticides*. Available at: <https://www.epa.gov/pesticides> (Accessed: 24 July 2018).
- Van Wijnen, J. H., Clausen, P. and Brunekreef, B.** 1990. 'Estimated soil ingestion by children', *Environmental Research*, 51(2), pp. 147–162. doi: 10.1016/S0013-9351(05)80085-4.



ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN CARBONATOS NATURALES EMPLEANDO XAS

ARSENIC SPECIATION IN NATURAL CARBONATES USING XAS

Gonzalo, Bia¹; Eliana, Soto Rueda¹; Agustín, Mors¹; M. Gabriela, García^{1,2}; Laura, Borgnino^{1,2}

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET - Universidad Nacional de Córdoba, ²Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.

gonzalo.bia@unc.edu.ar

Resumen

En este estudio se utilizó espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) para determinar el estado de oxidación del arsénico (As) y la coordinación química local de las especies de As presentes en tres tipos de carbonatos: pedogenéticos (toscas), geotermales (travertinos) y biogénicos (oncolitos). Las muestras fueron recolectadas en la región Chaco-Pampeana y en la Puna Catamarqueña. El análisis XANES permitió diferenciar dos estados de oxidación del As en las muestras estudiadas, siendo el As(V) el estado de oxidación dominante (80-100%) mientras que el As(III) se encuentra por debajo del 20%. Los modelos EXAFS propuestos sugieren que en las toscas el As(V) se encuentra como ion arseniato adsorbido en calcita y/o (hidr)óxidos férricos. Por su parte, en los carbonatos geotermales y biogénicos, el arseniato se encuentra adsorbido en (hidr)óxidos férricos y además sustituyendo iones carbonatos dentro de la estructura de la calcita/aragonita.

Palabras clave: XAS, calcita, adsorción.

Introducción

En Argentina, la contaminación por As tanto en aguas subterráneas como superficiales, está ampliamente extendida en todo el territorio, principalmente en la región Chaco-Pampeana, en zonas ubicadas a lo largo de la cordillera de los Andes y en la región de la Puna (Bundschuh et al., 2012). En esos reservorios, las fuentes de As y los mecanismos que controlan su liberación al medio están relacionadas principalmente con las condiciones geológicas (García et al., 2014; Bia et al., 2017). Recientemente, Bia et al. (2017) han analizado la especiación del As en muestras de vidrio volcánico considerado la fuente primaria del As presente en las aguas subterráneas de la región Chaco-Pampeana. Además, los (hidr)óxidos de Fe, Mn y Al presentes en sedimentos loésicos que actúan como fuentes secundarias han sido estudiados por numerosos autores. Sin embargo, el rol como fuentes secundarias de As de los carbonatos formados a partir de procesos pedogenéticos ha recibido menos atención, a pesar de estar ampliamente disperso en el loess formando niveles de extensión regional conocidos como "tosca". Por otro lado, en la Puna Catamarqueña y en la zona Andina cordillerana, se pueden hallar travertinos, oncolitos y sedimentos precipitados a partir de aguas geotermales sobresaturadas en carbonato y ricas en As. Si bien los mecanismos por el cual el As es liberado desde estos depósitos son más o menos conocidos, poco se sabe acerca de cómo se encuentra el As en estos horizontes calcáreos. El As en estos sistemas puede estar asociado a los carbonatos de diferentes maneras: adsorbido, co-precipitado o sustituido. Para lograr una sustitución de un arseniato por un carbonato dentro de la estructura de la calcita, es necesario la distorsión de la red cristalina de la calcita/aragonita para acomodar al ion. Varios estudios han reportado que es posible reemplazar a los grupos carbonatos en la red de la calcita por iones arseniato e incluso arsenito (Alexandratos et al., 2007). Estas conclusiones han sido formuladas empleando diversas herramientas que permiten evaluar, a nivel atómico, cómo se encuentra el As en las muestras. En este contexto, las técnicas espectroscópicas XAS (incluyendo la región de estructura fina cercana al borde de absorción de rayos X o XANES y la región de estructura fina por encima del borde de absorción de rayos X o EXAFS) se presentan como una herramienta ideal para definir asociaciones a nivel estructural.



El objetivo de este trabajo es identificar las especies de As presentes en carbonatos pedogenéticos, geotermales y biogénicos que están en contacto con aguas que contienen elevadas concentraciones de As.

Materiales y Métodos

Se recolectaron muestras desde acumulaciones de carbonatos presentes en ambientes sedimentarios y geotermales de Argentina. Las muestras a analizar corresponden a: (a) Toscas: tomadas desde un perfil de paleosuelos loésicos en Tucumán, Argentina. (b) Carbonatos geotermales: se analizaron muestras de travertinos (069-A2, 070 y 078) recolectadas desde el sistema hidrotermal activo denominado Terma Los Hornos, ubicado en el sector oriental de la Cordillera de San Buenaventura (Catamarca, Argentina). (c) Carbonatos biogénicos: precipitados por influencia de microorganismos presentes en matas microbianas. Se recolectaron muestras de sedimentos (LN4) y oncolitos (OLN4 y OBP) en la Laguna Negra (Catamarca, Argentina), un lago hipersalino de altitud, considerado actualmente un entorno análogo de la Tierra primitiva.

La composición química de todas las muestras se determinó por ICP/OES luego de una digestión ácida. Los minerales presentes en las muestras se identificaron mediante DRX y SEM/EDS.

Las determinaciones XAS se realizaron en la línea de luz XAFS2, en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil). Los espectros XAS se tomaron en el borde K del As (11867 eV) desde 11790 a 12600 eV. El análisis de los datos se realizó usando los códigos Athena y Artemis basados en el programa IFEFFIT (Ravel and Newville, 2005). Se aplicó un ajuste por combinación lineal (LCF) para determinar la proporción de las diferentes especies de As presentes. Los LCF se realizaron empleando el software Athena, desde 11840 a 11920 eV en los espectros XANES normalizados. La contribución de cada fase representa 100 en términos de porcentaje. El análisis por LCF se llevó a cabo utilizando $\text{NaAsO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como material de referencia de As(III) y $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como referencia de As(V). Los ajustes en la región EXAFS se realizaron en el espacio R y k para obtener la identidad de los átomos retrodispersores, la distancia (R) entre el As y el átomo dispersante, el número de coordinación (N) y el factor de Debye-Waller (σ^2) para cada capa atómica. Los resultados obtenidos no están corregidos por el desplazamiento de fase, y por lo tanto las posiciones de los máximos se encuentran a ~0,4-0,5 Å de las distancias reales. Sin embargo, las posiciones de los picos presentados en el texto están corregidas por este cambio de fase. Para los ajustes se empleó la estructura cristalina de johnbaumita ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$; Dunn et al., 1980). La amplitud (S_0^2) se fijó en 0,9 para todos los ajustes realizados, el cual se determinó luego de analizar a As_2O_3 .

Resultados

Composición química y mineralógica de las muestras estudiadas

Las concentraciones de As en todas las muestras son muy variables. El mayor contenido de As se determinó en las muestras de carbonatos geotermales las cuales presentan entre 500 a 3400 ppm de As, mientras que el contenido más bajo corresponde a las toscas (8 ppm). En los carbonatos biogénicos la concentración de As oscila entre los 20-60 ppm. Además, el contenido de Ca (expresado como CaO) supera 50 % P/P en todas las muestras, a excepción de las toscas que presenta valores de 20 % P/P. El contenido total de Fe (expresado como Fe_2O_3) en los carbonatos geotermales varía entre 0,31 y 1,44 % P/P, mientras que en los carbonatos biogénicos el contenido es menor (~ 0,1 % P/P). Las toscas presentan mayores concentraciones de Fe (~5 % P/P). Los análisis por DRX indican que calcita y aragonita son los minerales mayoritarios en las muestras estudiadas. Además, se identificaron por SEM-EDS (hidr)óxidos amorfos en las muestras de carbonatos geotermales.

Análisis XANES: estado de oxidación del As

Los espectros XANES de las muestras de carbonatos se compararon con compuestos de referencia a fin de identificar el estado de oxidación del As en las mismas. El análisis de las primeras derivadas de los espectros XANES permitió diferenciar dos estados de oxidación del As. Los resultados obtenidos por LCF, presentados en la Tabla 1, muestran que el As(V) es el

estado de oxidación dominante (>80%) tanto en las toscas, como en los carbonatos geotermales y biogénicos. La fracción restante corresponde al As(III). Una excepción fue la muestra de oncolito (OBP) en la cual el As(III) es el estado de oxidación que se encuentra en mayor proporción, superando el 70% del contenido total de As, y la fracción remanente está representada por As(V).

Tabla 1. Resultados de la LCF aplicada a los espectros XANES.

Muestras	Carbonatos geotermales				Carbonatos biogénicos		
	Toscas	069-A2	070	078	LN4	OLN4	OBP
As(III)	17,3	12,3		11,0	14,5	14,6	72,5
As(V)	82,7	87,7	100	89,0	85,5	85,4	27,5
<i>R-factor</i>	0,0012	0.0016	0.0018	0,0019	0,0020	0,0015	0,0022

Análisis EXAFS: estructura de las especies de As

El análisis EXAFS se realizó en tres muestras de carbonatos con el propósito de determinar la identidad de las especies de As predominantes en cada muestra. La Figura 1 (a y b) muestra los espectros EXAFS y la transformada de Fourier obtenida para las muestras de toscas, 070, y OLN4. Los parámetros estructurales obtenidos del ajuste se presentan en la Tabla 2. Para las tres muestras los resultados EXAFS indican que el As está presente principalmente como As(V)-O. Específicamente, los modelos propuestos se asemejan a una estructura de tipo arseniato compuesta por ~4 átomos de oxígeno a una distancia de ~1,68 Å alrededor del As (Tabla 2). Adicionalmente, para la segunda esfera de coordinación, los modelos presentan un ajuste razonable con átomos de Fe y Ca como segundos vecinos. Sin embargo, las coordinaciones y las distancias de enlace son diferentes en cada muestra analizada. Para las toscas, el espectro EXAFS obtenido es muy ruidoso debido a la baja concentración de As que presenta esta muestra. Por tal razón, la coordinación y las distancias de enlace en la segunda esfera de coordinación se aproximan a los valores que presentan los iones arseniato cuando forman complejos de tipo 2C (binuclear bidentado) tanto en calcita como en (hidr)óxidos férricos. El mejor ajuste EXAFS para las muestras 070 y OLN4 presentan 1 átomo de Fe a ~2,9 Å, ~2 átomos de Ca a ~3,6 Å y ~2 átomos de Ca de ~3,7 Å. Las N_{As-Fe} entre 0,9-1,6 y R_{As-Fe} a 2,85-3,87 Å son propias de complejos 2E (mononuclear bidentado) de arseniatos asociados a (hidr)óxidos férricos mientras que las distancias de As-Ca a 3,4 y 3.6 Å son típicas de tetraedro de iones arseniatos sustituyendo a iones carbonatos en la estructura de calcita. En nuestros resultados (Tabla 2) las distancias As-Ca están desplazadas 0,1-0,2 Å a distancias mayores. Sin embargo, ambos modelos, podrían representar la sustitución de arseniato en la calcita. Este corrimiento podría deberse al estado de protonación de las unidades de arseniato y al modo preciso de incorporación en la calcita.

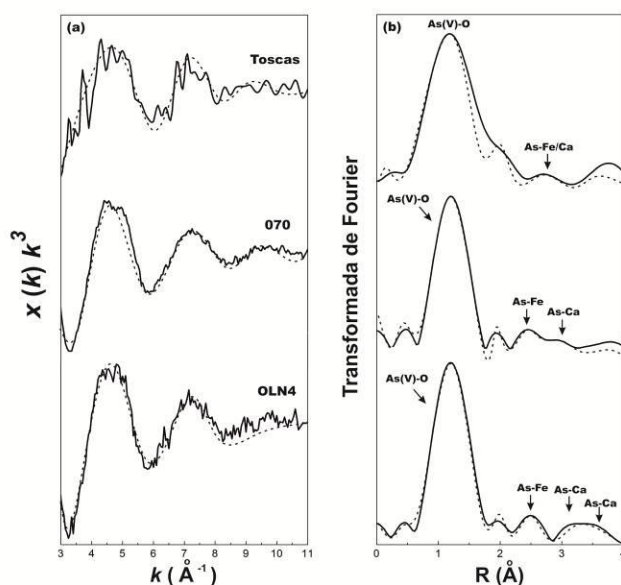


Figura 1. a) Espectros EXAFS y (b) transformada de Fourier obtenida para las muestras estudiadas. Las líneas continuas representan los datos experimentales, mientras que las líneas punteadas corresponden a los ajustes obtenidos con los parámetros indicados en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros estructurales obtenidos del análisis de los espectros EXAFS.

Muestras	Capa	N	R	σ^2	ΔE
Toscas	As-O	4,2	1,68	0,003*	8,54
	As-Ca/Fe	1,8	3,2	0,031	
070	As-O	4,5	1,69	0,003*	8,20
	As-Fe	0,7	2,95	0,004	
	As-Ca	1,1	3,60	0,021	
OLN4	As-O	4,4	1,69	0,003*	7,24
	As-Fe	0,9	2,97	0,004	
	As-Ca	1,4	3,57	0,017	
	As-Ca	1,8	3,75	0,014	

(*) valores fijos durante el modelado.

Conclusiones

Este estudio permitió determinar la proporción y la identidad de cada especie de As presente en tres tipos de carbonatos: pedogenéticos, geotermiales y biogénicos. A partir del análisis XANES se determinó que el As(V) es el estado de oxidación dominante en todas las muestras. Por otro lado, a pesar de que el espectro EXAFS obtenido para las toscas es muy ruidoso se encontró que el As está principalmente asociado a un arseniato adsorbido a calcita y/o (hidr)óxidos férricos. Los modelos EXAFS propuestos para las muestras 070 y OLN4 sugieren que los iones arseniatos se encuentra adsorbidos en (hidr)óxidos férricos y además sustituyendo a iones carbonatos en la estructura de la calcita/aragonita. En estas dos muestras el contenido de Fe es bajo comparado con el contenido de Ca, sin embargo, la adsorción sobre la superficie de (hidr)óxidos de Fe parece desempeñar un rol importante en estas muestras.

Bibliografía

- Alexandratos, V. G., Elzinga, E. J. y Reeder, R. J., 2007.** Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71: 4172–4187.
- Bia, G., Borgnino, L. y Garcia, M.G., 2017.** Changes in the As solid speciation during weathering of volcanic ashes. A XAS study on Patagonian ashes and Chacopampean loess. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 212: 119–132.
- Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J-S., Liu, C-W., López, D., Armienta, M.A., Guilherme, L.R.G., Gomez Cuevas, A., Cornejo, L., Cumbal, L. y Toujaguez, R., 2012.** One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment.*
- Dunn, P.J., Peacor, D.R. y Newberry, N., 1980.** Johnbaumite, a new member of the apatite group from Franklin, New Jersey. *Am. Miner.* 65: 1143–1145.
- García, M.G., Borgnino, L., Bia, G. y Depetris P.J., 2014.** Mechanisms of arsenic and fluoride release from Chacopampean sediments (Argentina). *Int. J. Environ. Health.* 7: 41–57.
- Ravel, B. y Newville M., 2005.** ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* 12: 537–541.



CONTENIDOS DE METALES EN SUELOS URBANOS: EL BARRIO RAMÓN CARRILLO (CABA, ARGENTINA)

HEAVY METAL IN URBAN SOILS: BARRIO RAMON CARRILLO (CABA, ARGENTINA)

Bargiela, Martha; Durán, Noelia; Gutman, Daniela; García Creus, Florencia; Moreno, Magalí; Fernandez Guillermo; F. de Iorio, Alicia

Universidad de Buenos Aires. Facultad de Agronomía. Departamento de Recursos Naturales y Ambiente. Cátedra de Química Inorgánica y Analítica. Buenos Aires, Argentina.

bargiela@agro.uba.ar

Resumen

Una de las etapas del estudio ambiental del Barrio Ramón Carrillo en CABA realizado por la FAUBA fue la determinación de los contenidos de metales pesados en muestras superficiales de suelos. Se determinaron en 21 sitios del barrio a los efectos de obtener el análisis más representativo del terreno. Se tomaron muestras por triplicado con barreno de los primeros 20 cm de profundidad y se determinaron los contenidos de metales según normas internacionales. Se compararon contra la legislación argentina y se calcularon los Igeos. Se encontraron valores de contaminación según Igeo especialmente en Cu y Zn. En el caso de Cr y Pb fue más aleatorio, característico de la presencia de materiales de relleno. Las correlaciones observadas sugieren un origen común para los contenidos de Cu, Zn y Pb, el Cr se relacionó en menor medida con Pb.

Palabras clave: urbanización, contaminación, índices.

Introducción

El crecimiento de la ciudad de Buenos Aires durante la última parte del siglo XIX llevó a la necesidad de utilizar los terrenos que se encontraban deshabitados en la zona sur cercanos al Riachuelo. Se trataba de tierras inundables de bajo valor económico. Éstas fueron destino de los residuos generados en la zona céntrica de la ciudad, y en torno a los cuales se fueron originando los primeros vaciaderos. En ese entonces, existían dos métodos de tratamiento de los residuos: la incineración y la disposición a cielo abierto. Con los vaciaderos, surgió una actividad comercial en torno a los residuos, así como también los primeros asentamientos en esta zona. En 1977, con la creación del CEAMSE, se erradicaron casi por completo los basurales de la ciudad.

Dentro de lo que antiguamente fue conocida como “la quema del Bajo Flores”, hoy se encuentra el Barrio Ramón Carrillo. Se halla localizado en el barrio de Villa Soldati y está delimitado por las avenidas Castañares al noroeste, Mariano Acosta al noreste, Lacarra / Au Presidente H. Cámpora al suroeste y Pasaje K al sureste (Figura 1). Según datos oficiales del censo 2016, más de 4900 personas habitan el complejo, pero se estima que actualmente son más de diez mil.

El barrio fue construido en 1990, en apenas tres meses, a instancias de la ex Comisión Municipal de la Vivienda de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y allí fueron relocalizadas las más de 600 familias que residían en ese entonces en el ex Albergue Warnes, antiguamente ubicado en La Paternal. Al poco tiempo de instalarse el barrio, los propios vecinos comienzan a alertar sobre el posible riesgo de exposición a contaminantes debido a la historia de esos terrenos, sumado a las deficiencias edilicias. En el año 2004 se declara la emergencia de infraestructura en el barrio, por medio de la ley n° 1333, la cual fue prorrogada en siete oportunidades hasta perder vigencia en el año 2010. A instancias de una demanda antepuesta por vecinos del barrio, en ese año se dicta una sentencia que obliga al Poder Ejecutivo de la CABA a cumplir con la ejecución de las obras previstas en dicha ley. Esta sentencia, entre otras obligaciones, ordena ejecutar un estudio de suelos a fin de determinar su grado de contaminación.

En el 2016 la FAUBA es encomendada por la jueza a cargo de la causa para realizar el estudio ambiental requerido.

En este trabajo se muestran los datos correspondientes a las muestras superficiales, y las relaciones obtenidas con los contenidos de metales pesados a los efectos de estimar el origen de estos posibles contaminantes.

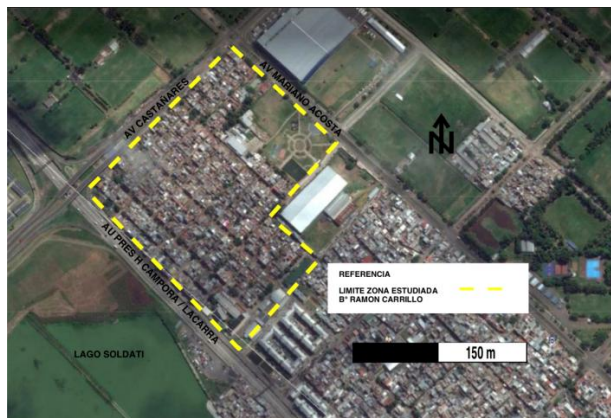


Figura 1: Área de estudio. Barrio Ramón Carrillo CABA Argentina

Materiales y Métodos

Se tomaron muestras superficiales (de 0 a 20 cm) en 21 sitios del Barrio. Este número de muestras se obtuvo según la norma ISO 10381, de acuerdo al área del barrio. Los puntos de muestreo se geoposicionaron. Se tomaron muestras simples por triplicado con barreno en cada uno de los sitios.

Se determinó pH (1:2,5), conductividad eléctrica (CE; en pasta de saturación). Los contenidos de materia orgánica se determinaron según el método de Walkley y Black (1934). Las concentraciones de metales Cobre, Plomo, Zinc y Cromo se determinaron por absorción atómica (US-EPA 3050B) y se contrastaron contra los valores de la ley de residuos peligrosos para uso residencial (**Decreto 831/93, reglamentario de la Ley Nacional 24051** de Residuos Peligrosos) (Tabla 1).

Tabla 1. Niveles guía de metales pesados en suelos según legislación argentina (Fuente: Decreto 831/93, reglamentario de la Ley Nacional 24051)

Metal	Suelos ($\mu\text{g/g}$ peso seco)		
	Uso agrícola	Uso residencial	Uso industrial
Cobre	150	100	500
Plomo	375	500	1000
Zinc	600	500	1500
Cromo	750	200	800

Se realizó un análisis de los resultados utilizando estadística descriptiva en el cual se calculó la media y la desviación estándar. Se determinó el índice de geoacumulación (I_{geo}). Este índice fue desarrollado por Muller (1979) y ha sido ampliamente utilizado en suelos y sedimentos. El I_{geo} se calcula mediante la ecuación: $I_{\text{geo}} = \log_2 (C_n / 1,5 \cdot B_n)$, donde C_n es la concentración medida del metal n en el sedimento y B_n es el nivel de fondo geoquímico del elemento n en la muestra base o de referencia. El factor 1,5 se introduce para minimizar las variaciones posibles en los niveles de fondo atribuibles a efectos litogénicos. En este caso como valores geoquímicos de referencia, se utilizaron los contenidos de metales en suelos no contaminados a nivel global (Alloway, 2010)

Resultados

Los pH determinados resultaron cercanos a la neutralidad y levemente básicos. Los valores de CE ($0,29\text{-}1,89 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$) se encuentran dentro de niveles de salinidad de baja a media (Conti y

Giuffrè, 2014) salvo en el caso de la muestra número 9 que corresponde a un cantero con árboles ($6,4 \text{ dSm}^{-1}$). Podría ser que el relleno y / o la forma de regar estos árboles con agua de red, concentraran sales en superficie. Los contenidos de materia orgánica obtenidos en las muestras de todos los sitios (0,5 a 3,7%) desde muy pobremente provistos hasta bien provistos (Conti y Giuffrè, 2014) han demostrado una variabilidad propia del hecho de ser una zona de relleno, en algún caso con suelos degradados y materiales diversos. No se han encontrado valores de metales en promedio por encima de los correspondientes a uso residencial, salvo la presencia de Cu por encima de los límites en tres sitios y de Cr en uno. La muestra 10, que presenta niveles elevados de todos los metales aunque solo supera los niveles guías el Cr, se extrajo de una vereda previo a la cementación. No sufrió procesos de relleno por lo que sería lo más cercano a condiciones previas a la construcción del barrio. Todos los datos con valores más altos presentaron mucha variabilidad entre las muestras simples (como se observa en las desviaciones estándar de las determinaciones).

Se calcularon los Igeos con respecto a suelos no contaminados a nivel global (Alloway, 2010), obteniéndose valores no contaminados a moderadamente contaminados para Zn y Cu en la mayoría de los lugares. El Pb presentó valores de sitios no contaminados. El Cr se presenta en contenidos por debajo de los valores de suelos no contaminados salvo en el sitio 10 donde según el Igeo se encuentra de moderado a fuertemente contaminado.

Se observa una fuerte correlación entre los contenidos de Cu Pb y Zn ($p < 0,01$), lo que podría indicar la posibilidad de un mismo origen de los residuos contaminados con los tres metales. En el caso de Cr hay una correlación moderada con Pb y Zn, observándose una mayor aleatoriedad en los datos que puede ser producto de diferentes fuentes de contaminación.

Tabla 2 Clasificación de Müller (1979) para el Índice de geoacumulación (I_{geo}).

I_{geo}	Calidad del sedimento
≤ 0	No contaminado
0-1	Desde no contaminado a moderadamente contaminado
1-2	Moderadamente contaminado
2-3	Desde moderadamente a fuertemente contaminado
3-4	Fuertemente contaminado
4-5	Desde fuertemente a extremadamente contaminado
>5	Extremadamente contaminado

Tabla 3 Valores de Igeo de los metales en los diferentes sitios de muestreo

Muestra	Zn	Cu	Cr	Pb
1	0,048	1,082	-2,454	0,066
2	0,263	0,634	-2,554	-0,457
3	-0,233	-0,067	-2,641	-0,903
4	0,229	0,911	-0,658	0,333
5	0,950	0,880	-1,329	0,758
6	0,130	0,605	-2,070	-0,036
7	1,050	1,364	-1,639	1,223
8	0,091	0,328	-2,665	-0,486
9	0,610	1,206	-1,940	0,259
10	1,404	2,126	2,107	1,602
11	0,295	0,548	-2,524	1,216
12	0,790	1,244	-0,660	0,862
13	0,592	1,515	-0,292	0,551
14	0,674	1,031	-1,931	0,829
15	-0,509	0,113	-3,205	-0,920
16	1,684	3,118	-2,292	1,441
17	0,831	1,496	-1,918	0,963
18	0,299	1,022	-2,658	0,329
19	1,399	1,683	-1,765	1,329
20	-0,535	0,502	-2,989	-0,744
21	-0,312	0,292	-3,045	-0,554



Tabla 4: Valores de Correlación de Pearson para los diferentes metales

	Cu	Pb	Cr
Pb	0,6873		
Valor P	0,0006		
Cr	0,2927	0,5004	
Valor P	0,1979	0,0209	
Zn	0,8496	0,8912	0,4230
Valor P	0,0000	0,0000	0,0560

Bibliografía

- Alloway, B.J.** 2010. *Heavy Metals in Soils*. London: Blackie Academic & Profesional. 357 p.
- Decreto Nacional 831/93.** 1993. Decreto Reglamentario de la Ley 24.051 sobre régimen de desechos peligrosos. Publicado en Boletín Oficial, Buenos Aires.
- Muller G** 1979. Schwermetalle in den sediments des Rheins-Veränderungen seitt 1971. Umschan 79:778–783
- Norma IRAM 29481-1 o ISO 10381-1:** Guía para la designación de programas de muestreo
ISO 10381-2: Guía sobre técnicas de muestreo
ISO 10381-3: Precauciones.
- US-EPA 3050B,** 1996. ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS
- Walkley, A. y Black, A.** 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37, 29-38.



VARIACIÓN TEMPORAL DE Cu Y Pb DISUELTOS EN SISTEMAS SEDIMENTO-AGUA DE SITIOS CONTRASTANTES DE LA CUENCA MATANZA RIACHUELO.

VARIATION IN TIME OF Cu AND Pb DISSOLVED IN SEDIMENT-WATER SYSTEMS OF CONTRASTING SITES OF THE MATANZA RIACHUELO BASIN

Bargiela, Martha; Giangarelli, Mauro; Zimmer, Victoria; Pelesson, Agustina; Martínez Galván, Lucía; de Antoni, Josefina; Aguiar, Martina, F. de Iorio, Alicia

Universidad de Buenos Aires. Facultad de Agronomía. Departamento de Recursos Naturales y Ambiente. Cátedra de Química Inorgánica y Analítica. Buenos Aires, Argentina.

bargiela@agro.uba.ar

Resumen

Se estudió la variación temporal de los parámetros fisicoquímicos y los contenidos de Cu y Pb disueltos del sistema sedimento/agua en sedimentos de sitios de la Cuenca Matanza-Riachuelo, afectados por distintos usos de la tierra. Se prepararon suspensiones con los sedimentos en agua destilada y aguas con diferente grado de contaminación orgánica provenientes de la cuenca (A1 y A2) en una relación sedimento/agua 1:5. Durante 31 días se determinaron en intervalos de tres días pH, conductividad eléctrica, potencial redox, Carbono orgánico disuelto, contenidos de Cu y Pb disuelto para cada uno de los tratamientos por triplicado. La liberación del Cu presentó una mayor relación que la del Pb con la oxidación del Corg del sedimento aunque ninguno de los metales se asoció a las curvas de liberación del mismo.

Palabras clave: metales pesados, ríos, sedimentos, movilidad.

Introducción

La cuenca del río Matanza-Riachuelo es considerada de gran relevancia dada su intensa relación con el crecimiento urbano ocurrido durante el siglo XX. Registra una cantidad de problemas ambientales; siendo los principales contaminantes metales pesados y materia orgánica.

Los metales en sedimentos impactados como los de la cuenca usualmente permanecen almacenados por considerables períodos de tiempo. Sin embargo, estos compartimentos no son reservorios estáticos y pueden producirse removilizaciones si los sitios son disturbados o si las condiciones ambientales cambian. El carbono orgánico disuelto (COD) ha sido reconocido como el transportador principal de los metales. Como algunos metales muestran una alta afinidad por la materia orgánica (tanto sólida como disuelta), la partición sólido/solución de la materia orgánica es un proceso importante que contribuye a la movilidad de esos metales (Fest et al., 2008).

Se estudió la variación temporal de los parámetros fisicoquímicos y los contenidos de Cu y Pb disueltos del sistema sedimento/agua, en sedimentos de sitios de la Cuenca Matanza-Riachuelo afectados por distintos usos de la tierra, para comenzar a establecer las variables necesarias para modelar el flujo de contaminantes.

Materiales y Métodos

Se trabajó en dos sitios contrastantes de la Cuenca Matanza-Riachuelo con diferentes usos de la tierra cuya ubicación se muestra en la Figura 1. S1 está en la cuenca alta con bajo contenido de metales y materia orgánica, y S2 en el Riachuelo con valores de metales y de materia orgánica que indican contaminación antropogénica (Tabla 1). Se tomaron muestras superficiales de los primeros 8 cm del sedimento del cauce. Se prepararon suspensiones con los sedimentos en agua destilada y aguas de dos sitios provenientes de la cuenca (A1 y A2) que presentaban diferente grado de contaminación orgánica (Tabla 2), en una relación

sedimento:agua 1:5. También se incubaron las aguas como blancos de suspensión. Se evaluó el estado inicial (día 0), el día siguiente (día 1) y luego cada tres días registrando, por triplicado en cada tratamiento y el blanco correspondiente, los cambios de pH, CE y potencial redox (Eh), culminando a los 31 días. Se preparó una batería de incubaciones para cada día de muestreo, por lo que se tenían 30 suspensiones por cada tratamiento. En cada fecha se retiraron tres muestras correspondientes a cada uno de los tratamientos, se filtraron y se acondicionaron para posteriores análisis de carbono orgánico disuelto (Golterman, 1978) y metales disueltos por espectroscopía de absorción atómica (APHA,1992). Los sedimentos correspondientes a las muestras separadas en cada fecha se almacenaron para análisis no presentados en este trabajo.

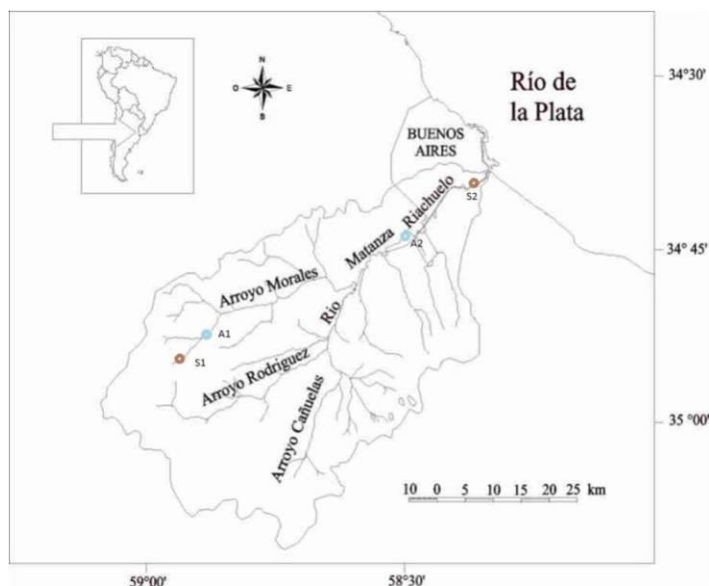


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo de sedimentos y aguas en la Cuenca Matanza-Riachuelo.

Tabla 1: Caracterización de sedimentos de los sitios S1 y S2.

	pH	CE (mS/cm)	MO (%)	Textura	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
S1	7,80	2,09	4,13	F* ¹	33,75	40	26,25	20,2	28
S2	6,86	2,90	11,93	F a-a* ²	53,75	23,75	22,5	227,2	132,3

*1F=Franco *2Fa-a= Franco arcillo-arenoso

Tabla 2: Caracterización físicoquímica de las aguas de los sitios A1 y A2. *COD: Carbono orgánico disuelto

	pH	CE (uS/cm)	CO ₃ ²⁻ (ppm)	HCO ₃ ⁻ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	COD* (mg/L)
A1	7,93	1021	20,04	504,26	31,2	29,28	220	15	39,8	0,07
A2	7,30	2650	0	667,25	102,4	107,04	520	19	484,6	68,98

Resultados

Las incubaciones realizadas con el sitio de menor contaminación exhibieron con respecto al pH una tendencia decreciente a lo largo de todo el ensayo hacia pH neutro. En el sitio con mayor contenido de materia orgánica se observó una gran variabilidad acercándose hacia el final del ensayo a pH 7. Las variaciones podrían estar relacionadas con los flujos de C en la interfase sólido-líquido. Las CE en las suspensiones con agua con más COD inicial fueron superiores a los otros dos tratamientos lo que se puede deber a la CE inicial. Para todos los tratamientos las CE resultaron mayores en S2.

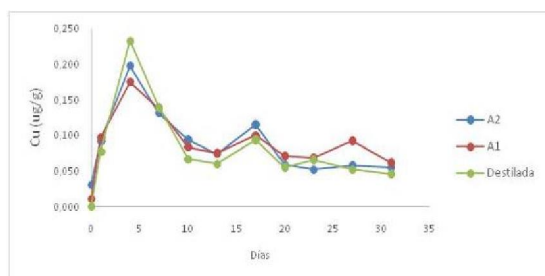
El Eh fue menos dependiente del tipo de agua y más dependiente del sedimento. En las aguas incubadas con el sedimento menos contaminado se observó un leve incremento de 200mv a 300mv en el día 1 seguido de una fuerte disminución hacia condiciones anóxicas en el día 4,

hasta alcanzar un punto de equilibrio en el día 10 y valores levemente superiores hacia el final del ensayo. La presencia de hidrocarburos en el sitio más contaminado generó dificultades en el establecimiento del equilibrio entre el sólido y el líquido, además de una recalcitrancia a la degradación.

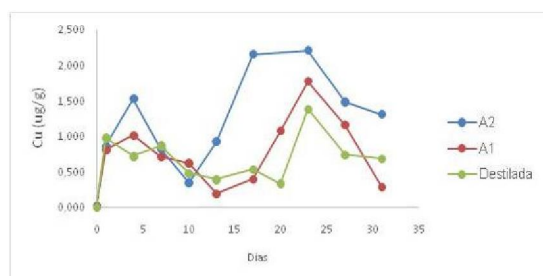
El COD fue superior en las aguas incubadas con los sedimentos de mayor contenido orgánico. Además la variabilidad entre las mismas fue menor, indicando un control por parte del sedimento mucho mayor en este caso que en aquellas incubadas con el sedimento menos orgánico. Las variaciones entre tratamientos para un mismo sedimento pueden estar relacionadas con la precipitación diferencial de los coloides orgánicos por salinidad (Bargiela, 2015). También se puede producir una pérdida de materia orgánica disuelta por precipitación por envejecimiento, observado en los blancos de suspensión, con mayor influencia en el sitio menos contaminado.

En las figuras 2a y 2b se puede observar la liberación de Cu al agua a lo largo de todo el ensayo de incubación. En las incubaciones realizadas con sedimentos de ambos sitios, se observa una relación entre la degradación del Corg. del sedimento y la liberación del Cu disuelto hacia la columna de agua. En el caso de S1, hay un flujo importante en los primeros días, asociado a la degradación del Corg. Luego parte del Cu disuelto comienza a precipitar hasta alcanzar un equilibrio para todos los tratamientos con concentraciones cercanas a los 0,05 $\mu\text{g/g}$. (Figura 2a).

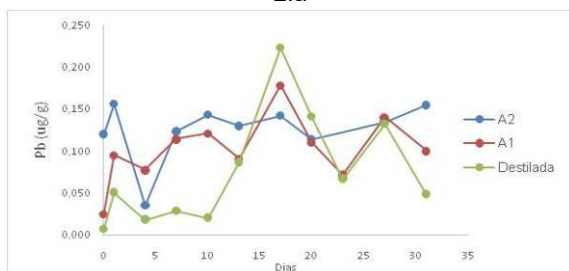
En el caso de S2, la solubilización de Cu presentó una mayor variabilidad, con dos picos de liberación observados en los días 4 y 23, que también se asocian a la degradación del Corg. del sedimento, siendo el primero correspondiente a la fracción más lábil del carbono y el del día 23 a las fracciones más recalcitrantes. Estos procesos de liberación también coexisten con otros procesos de precipitación, donde pueden participar los sulfuros generados a potenciales redox bajos. Además, no se pudo observar un punto de equilibrio determinado, tal como sucedió con el resto de los parámetros para este sedimento. Los valores máximos de Cu disuelto en S1 alcanzan 0,2 $\mu\text{g/g}$ mientras que los observados en S2, superan los 2 $\mu\text{g/g}$. Estas diferencias se asocian a los contenidos iniciales de metales observados en cada uno de los sedimentos (Figura 2b).



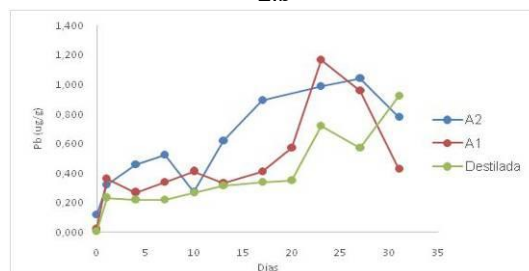
2.a



2.b



2.c



2.d

Figuras 2. a Variación del Cu Disuelto en las distintas aguas incubadas con sedimento de S1. 2b Variación del Cu Disuelto en las distintas aguas incubadas con sedimento de S2 2c. Variación del Pb disuelto en las distintas aguas incubadas con sedimento de S1. 2d. Variación del Pb disuelto en las distintas aguas incubadas con sedimento de S2.

Puede observarse una menor relación entre las curvas de COD y las de liberación de Pb, con respecto al Cu, independientemente del tratamiento. Esto puede deberse a que la materia



orgánica no es el principal factor que afecta el comportamiento del Pb, incluso en sedimentos con alto contenido de esta fase (Rendina y Iorio, 2012). El metal se asocia principalmente al sulfuro amorfo, carbonatos y fracción intercambiable. Además, Pb unido a la fracción orgánica se moviliza en su mayor parte mediante ácidos húmicos con nanopartículas de Fe que pueden haber jugado un papel menos importante en los procesos de disolución del COD (Pedrot, 2008).

En las incubaciones de S1, se puede observar una gran variabilidad entre los tratamientos pero dentro de un rango acotado de valores de Pb disuelto (entre 0 y 0,2 $\mu\text{g/g}$) (Figura 2c). No se pueden observar tendencias marcadas ni relaciones directas con el COD ni con el Eh. Sin embargo, existe un flujo neto del sedimento hacia el agua en el caso de A1 y agua destilada (Figura 2d). En el caso de S2, hay una relación entre las curvas de COD y de Pb disuelto, con un incremento continuo casi lineal. Podría estar ocurriendo una liberación del Pb asociado a la oxidación de la materia orgánica del sedimento (Kamau *et al.*, 2006).

Los valores de liberación de Pb en S2, son superiores a los observados en S1 (máximos de 0,8 $\mu\text{g/g}$ y 0,2 $\mu\text{g/g}$ respectivamente). Estas diferencias se relacionan de manera directa a los contenidos del metal en el sedimento y coinciden con valores de preensayos de agitación (Lammardo *et al.*, 2018).

Conclusiones

El Cu presentó curvas de liberación con picos que se pueden asociar a los del Eh, asociadas a la degradación del carbono orgánico del sedimento.

El Pb no presentó estas relaciones lo cual indicaría que su fuente principal pueden ser otras fases inorgánicas. Las concentraciones de Pb fueron menores a las de Cu en todos los casos.

Las curvas de COD fueron distintas a las de liberación de metales, indicando que la principal fase transportadora de estos elementos traza no fue la disolución del Corg del sedimento.

Bibliografía

- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F.** 1992. Métodos Normalizados para análisis de aguas potables y residuales. Madrid, España, Ed. Díaz de Santos. S.A. 1816 p.
- Bargiela M.** 2015. Caracterización de la Materia Orgánica y su relación con los metales pesados en sedimentos del cauce del Río Matanza (Provincia de Buenos Aires República Argentina). Memoria para acceder al grado de Doctor en Ecosistemas Terrestres, Uso Sostenible e Implicaciones Ambientales. Universidad de Vigo. 250 páginas
- Fest, E. P.M.J.; E.J.M. Temminghoff; R.N.J. Comans y W.H. van Riemsdijk.** 2008. Partitioning of organic matter and heavy metals in a sandy soil: Effects of extracting solution, solid to liquid ratio and pH. *Geoderma*. 146: 66–74.
- Golterman H., R. Clymo y M. Ohndtad.** 1978. Methods for the physical and chemical examination of freshwaters. Blackwell, Oxford, 166 pp.
- Kamau J.N., Dehairs F., MarteenL and Kazungu J.** 2006. Sediment-water exchange of selected heavy metals at the Backwaters of Makupa Creek, Kenya. *Western Indian Ocean J. Mar. Sci.* Vol. 5, No 2, 153-162.
- Lammardo L., Giangarelli M., Goin S., Iorio A. F. de, Bargiela M.** 2018 Influencia de la relación sólido líquido en la extracción de materia orgánica y metales disueltos en sedimentos del cauce de la Cuenca Matanza Riachuelo VII Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química San Luis, Argentina
- Pédrot M., Dia A., Davrache M., Bouhnik-Le Coz M., Henin O., Gruau G.** 2008. Insight into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. *Colloid Interface sci.* 325. Vol 1: 17-197.
- Rendina, A., Iorio A. F. de.** 2012. Heavy Metal Partitioning in Bottom Sediments of the Matanza-Riachuelo River and Main Tributary Streams. *Soil and Sediment Contamination*. 21, 62–81.



CONTAMINACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS CON NITRATOS Y VULNERABILIDAD SOCIAL EN UN SECTOR DE LA CUENCA ALTA DEL RÍO SAMBOROMBÓN

GROUNDWATER POLLUTION WITH NITRATES AND SOCIAL VULNERABILITY IN A SECTOR OF THE SAMBOROMBÓN RIVER BASIN

Jovic, Nicolás R.¹; Borzi, Guido E.²; Villalba, Esteban²; Carol, Eleonora²

¹Universidad Nacional de Quilmes. Secretaría de Posgrado, Maestría en Ambiente y Desarrollo Sustentable; ²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Universidad Nacional de La Plata

njovic@uvq.edu.ar

Resumen

En áreas rurales, las actividades ganaderas intensivas y los pozos sépticos domiciliarios constituyen fuentes de contaminación por nitratos al agua subterránea. Elevadas concentraciones de nitratos en el agua de consumo puede afectar la salud, y los habitantes expuestos a este ion, se encuentran en una situación de vulnerabilidad. El objetivo de este trabajo es evaluar la concentración de nitratos del agua subterránea utilizada para abastecimiento, así como la vulnerabilidad social en un sector rural de la cuenca alta del río Samborombón donde existen actividades ganaderas intensivas. Se colectaron muestras de agua subterránea para cuantificar nitratos, se realizaron entrevistas a los pobladores, y se interpretaron datos censales. Los resultados evidencian que las mayores concentraciones de nitratos en el agua de abastecimiento ocurren en las inmediaciones del corral de engorde. Por su parte, los pobladores desconocían estar expuestos a elevadas concentraciones de nitratos, potenciándose su vulnerabilidad.

Palabras claves: *agua subterránea, nitratos, contaminación, ambiente.*

Introducción

Concentraciones elevadas de nitratos en el agua de consumo pueden causar metahemoglobinemia o síndrome de los niños azules en infantes y cáncer gastrointestinal en adultos (McDonald y Kay, 1988; OMS, 2004), siendo su límite en el agua de consumo 45 mg/L (CAA, 2012). En este sentido, una elevada concentración de nitratos en el agua de consumo en un sector poblado define la presencia de un riesgo, en este caso hídrico.

Las actividades ganaderas intensivas de tipo feed lot constituyen una de las fuentes de contaminación de nitratos los cuales derivan de la descomposición de las excretas (García y Iorio, 2005). Debido a esto, el objetivo del trabajo fue evaluar la calidad del agua subterránea utilizada para consumo en relación al contenido de nitratos en los alrededores de un feed lot localizado en la cuenca alta del río Samborombón (Fig. 1), así como también evaluar la vulnerabilidad social del área.

El área de estudio tiene características rurales y se ubica en el NE de la provincia de Buenos Aires y en el límite nororiental de la cuenca alta del río Samborombón, entre los partidos de La Plata y Magdalena (Fig. 1). Los principales acuíferos utilizados para abastecimiento son el freático y el semiconfinado (localmente llamados acuíferos Pampeano y Puelche respectivamente). Ambos acuíferos recargan a partir de la infiltración del agua de lluvia, mediante recarga local directa en el freático y diferida a partir del freático en el semiconfinado, siendo el área de estudio un sector de recarga preferencial.

Materiales y Métodos

Se realizaron relevamientos de campo para la toma de muestras de agua subterránea, recolectándose 16 muestras del acuífero freático y 10 del semiconfinado (Fig. 1). Los puntos de muestreo corresponden a pozos domiciliarios de los pobladores rurales de establecimientos agropecuarios. In situ se determinó la conductividad eléctrica, temperatura y pH del agua y se

extrajeron muestras para la determinación en laboratorio de la concentración de nitratos (NO_3^-) utilizando un espectrofotómetro de absorción UV-Visible en el Centro de Investigaciones Geológicas. Los datos obtenidos fueron volcados en un sistema de información geográfica (software QGIS v2.18), a fin de observar la variación espacial en la concentración de NO_3^- .

Para el análisis de la vulnerabilidad social se realizaron, junto con la toma de muestras, entrevistas no estructuradas a los pobladores de cada sitio a fin de relevar información vinculada a la forma de acceso al agua, disposición de excretas y percepción del riesgo hídrico asociado a la ingesta de agua contaminada. Interesa analizar las percepciones que las personas tienen sobre las problemáticas vinculadas con los riesgos, a fin de explicar la forma en que las mismas intervienen en los comportamientos y acciones sobre el territorio (Ferrari, 2017).

Complementariamente, y a modo de lograr una comparación de la vulnerabilidad social entre los radios censales del área se analizó la información del Censo de Hogar, Población y Vivienda del 2010 (INDEC, 2014), para establecer el indicador de Vulnerabilidad Social (Páez Campos y Dornes, 2017). Los radios censales del área de estudio corresponden a los radios 064416701, 064416702, 065050207 y 065050101. El índice de Vulnerabilidad Social (VS) para cada radio censal del área de estudio se determinó a partir de la definición de los índices de VS por acceso al recurso hídrico (VS_{rh}), por disposición de excretas (VS_{de}), y por densidad poblacional (VS_{dp}), con la siguiente fórmula:

$$\text{VS} = \text{VS}_{rh} + \text{VS}_{de} + \text{VS}_{dp}$$

El Índice VS_{rh} se calculó a partir de la fuente de captación de agua, y para este caso las variables utilizadas fueron la captación por red pública (RP), por perforación con bomba a motor (PBMt), por perforación con bomba manual (PBMn), por pozo (P), siendo:

$$\text{VS}_{rh} = \text{RP} + 3 \cdot (\text{PBMt} + \text{PBMn} + \text{P})$$

El Índice VS_{de} se calculó a partir de la forma de disposición de excretas, pudiendo ser para el caso de estudio a cámara séptica y pozo ciego (CS), solo a pozo ciego (PC), y a hoyo o excavación en la tierra (H), según:

$$\text{VS}_{de} = \text{CS} + 3 \cdot \text{PC} + 5 \cdot \text{H}$$

Resultados

Dentro del área de estudio la salinidad de los acuíferos freático y semiconfinado es baja (mayormente inferior a $1500 \mu\text{S}/\text{cm}$ en el freático e inferior a $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ en el semiconfinado) y el pH neutro a levemente alcalino. Las concentraciones de NO_3^- determinadas varían entre $<1 \text{ mg/L}$ y 223 mg/L (Fig. 1), registrándose valores por encima del límite establecido por el CAA (45 mg/L) solamente en muestras del acuífero freático. Nótese que las concentraciones por encima del límite de potabilidad se asocian no sólo al feed lot, sino que también existen otros sectores con elevadas concentraciones.

De las entrevistas realizadas (11) se recoge que en el 90% de los hogares o establecimientos visitados el agua que se consume proviene del acuífero freático, sin tratamiento previo; el 10% restante consume agua extraída del acuífero semiconfinado. En todos los casos la disposición de excretas se realiza a pozo ciego los cuales en algunos casos suelen localizarse muy próximo a los pozos de abastecimiento. En cuanto a la percepción del riesgo hídrico asociado al consumo de agua potencialmente contaminada el 100% de los entrevistados consideran que el agua que consumen no representa una amenaza para su salud. Se destaca que para aquellos pobladores de los sitios localizados en las inmediaciones del feed lot, la presencia del mismo tampoco representa una potencial amenaza a su salud.

Para el área de estudio el radio censal con mayor índice de Vulnerabilidad Social (VS) correspondiente a un valor de 3 corresponde al radio 064416701, debido principalmente a la mayor densidad poblacional y cantidad de hogares en el mismo. Este radio además posee el mayor porcentaje de hogares con necesidades básicas insatisfechas NBI (23%). El radio 064416702 posee un valor intermedio de VS (valor de 2) y los radios 065050207 y 065050101 presentan la menor VS (valor de 1) del área de estudio. Sin embargo nótese que en el radio

censal 065050101 es donde se registraron los mayores contenidos de nitratos, convirtiendo a esta zona como la más vulnerable. Estas discrepancias entre los índices de VS y los resultados obtenidos a partir del monitoreo de la calidad del agua se deben a que en el cálculo del índice de VS sólo se contempla la presencia de pozos sépticos, y no así la de otras fuentes de contaminación como lo es la presencia del feed lot. Esto marca claramente la importancia del monitoreo de agua en el análisis de vulnerabilidad hídrica a que los habitantes están afectados.

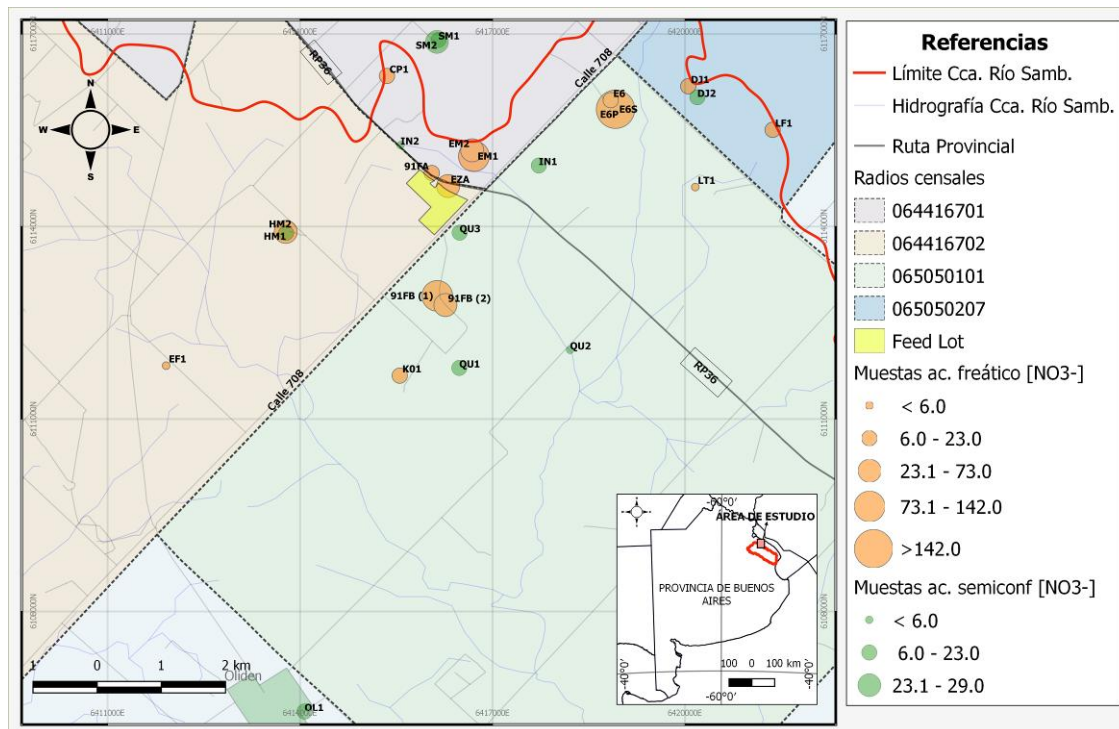


Figura 1. Ubicación del área de estudio, puntos de monitoreo y contenidos de nitratos.

Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten evidenciar que el feed lot constituye un foco de contaminación del agua freática, sin verse afectado según los datos relevados el acuífero semiconfinado. No obstante, si bien los mayores valores de nitratos se registraron en las cercanías del feed lot que funciona hace más de 15 años en la zona, existen también fuentes locales de contaminación como lo son pozos ciegos domiciliarios en mal estado de conservación y corrales ubicados en las inmediaciones de los pozos de captación de agua.

Se identificó una vulnerabilidad de tipo socioeconómica debido a la falta de acceso a servicios básicos, como es el acceso a agua potable y a un sistema cloacal adecuado, y a la incapacidad de la población de la zona para responder y/o adaptarse a los impactos negativos de la amenaza presente. Esta vulnerabilidad se intensifica por la falta de conocimiento de la población sobre la calidad del agua subterránea que consumen y sobre la existencia de un foco puntual de contaminación como el corral de engorde presente en la zona.

Los datos suministrados en el trabajo ponen en alerta sobre el riesgo hídrico presente en el área estudiada, la cual requiere de un monitoreo periódico y de medidas de mitigación y gestión del recurso hídrico que logren un acceso al agua de abastecimiento en calidad a los pobladores más vulnerables.

Referencias

- Código Alimentario Argentino**, 2012. Artículos: 982 al 1079 - Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas.
- Ferrari, M. P.**, 2017. Configuraciones del riesgo y percepción social. Los asentamientos La Lomita y Alta Tensión, Puerto Madryn, Chubut. Geograficando, 13, 024.



- García, A. R. y Iorio, A. D.**, 2005. Incidencia de la descarga de efluentes de un feedlot en la calidad de agua del arroyo Morales, Buenos Aires-Argentina". Revista de la Facultad de Agronomía. UBA, 25, 167-176.
- INDEC (Instituto Nacional de Estadística y Censos)**, 2014. Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos, Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Obtenido de <https://redatam.indec.gob.ar/argbin/RpWebEngine.exe/PortalAction>.
- McDonald A. T. y Kay D.**, 1988. Water resources: issues and strategies. Harlow, UK: Longman Scientific and Technical, 16–48.
- Organización Mundial de la Salud**, 2004. Guidelines for Drinking Water Quality. WHO,
- Páez Campos, H. R. y Dornes, P.**, 2016. Riesgo hídrico poblacional ante la contaminación de aguas subterráneas y superficiales por disposición local de efluentes cloacales, en Misiones. IX Congreso Argentino de Hidrogeología.



ESTUDIO PRELIMINAR DE ARSÉNICO TOTAL EN UNA LAGUNA PAMPEANA CON ACTIVIDAD HORTÍCOLA

PRELIMINARY STUDY OF TOTAL ARSENIC IN A PAMPEAN LAGOON WITH HORTICULTURAL ACTIVITY

Chiodi, L.^{1,2}; Dolagaratz, A.^{1,2}; Buzzi, N.^{2,3}; Costa, A.⁴; Medici, S.⁴; Brambilla, E.⁵; Fernández, E.⁵; Marcovecchio, J.^{2,3}; Gerpe, M.^{1,2}

¹Laboratorio de Toxicología Ambiental, Departamento de Ciencias Marinas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata. ²Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina. ³Área de Oceanografía Química, Instituto Argentino de Oceanografía (IADO- CONICET/UNS), Bahía Blanca, Argentina. ⁴Laboratorio de Análisis Fares Taie, Mar del Plata. ⁵Laboratorio de Bioquímica Clínica-Grupo Salud Animal, INTA, Balcarce.

leilachiodi@gmail.com

Resumen

El objetivo de la presente investigación fue evaluar la adsorción de arsénico en sedimentos de la laguna de los Padres en relación a aquellos parámetros que pueden influenciar su movilidad; proponiéndose este estudio como punto de partida para el análisis posterior de posibles aportes externos a esta cuenca. Se tomaron muestras de sedimentos y de agua en la laguna y su cuenca superficial. Las concentraciones de arsénico, hierro y manganeso fueron determinadas por espectroscopia de absorción atómica y de plasma inductivamente acoplado. Las concentraciones de As en sedimentos (5,8 -13,5 mg/kg) fueron significativamente superiores a las encontradas en agua (13,8-18,0 ug/L), evidenciando una baja movilidad. Se encontraron correlaciones significativamente positivas entre las concentraciones de arsénico y hierro, no así con manganeso. Estos resultados sugieren la relación entre ambos metales, provocando esa baja movilidad y la partición favorecida hacia los sedimentos.

Palabras clave: arsénico total, sedimentos superficiales, agua, adsorción.

Introducción

El arsénico (As) es un metaloide que está presente en el ambiente de forma natural, si bien, ciertas actividades humanas pueden ser un aporte antrópico de manera puntual. En Argentina, particularmente en la zona Chaco-pampeana, la presencia de As es de origen natural, siendo los sedimentos loésicos con alto contenido de vidrio volcánico la causa de altos niveles en aguas superficiales y subterráneas (Smedley et al. 2005; Nicolli et al. 2012). La presencia de As en aguas superficiales y subterráneas puede ocasionar problemas para la salud humana, como el HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico), y para su uso como agua de riego y agua de bebida para el ganado.

La Laguna de los Padres, ubicada al sudeste de la Provincia de Buenos Aires (Fig. 1), es una laguna somera con poca renovación de agua, la cual se encuentra rodeada por uno de los anillos frutihortícola más importantes de país. Los fertilizantes fosfatados, ampliamente utilizados en las prácticas agrícolas de la zona, suelen presentar residuos de As (Benson et al. 2014), pudiendo constituir una fuente puntual de dicho metaloide a la laguna. Estudios realizados a nivel internacional han demostrado que estos fertilizantes constituyen una fuente de As importante para los suelos (Jayasumana et al. 2015). Es conocido que los sedimentos dulceacuícolas constituyen el principal reservorio, fuente y sumidero, de contaminantes en los ambientes acuáticos. La movilidad del As en la interfaz sedimento-agua es relevante para evaluar su presencia en la columna de agua, principalmente en aquellos cuerpos con potencial uso para consumo humano y ganado y/o riego de cultivos (Puntoriero et al. 2015). La movilidad del As en sedimentos resulta de la combinación de procesos biogeoquímicos asociados a factores hidrológicos (Fendorf et al. 2008). A su vez, la movilidad del As está influenciada por adsorción sobre óxidos e hidróxidos de hierro, y probablemente con aquellos de aluminio y manganeso (Mahimairaja et al 2005). Por lo tanto, el objetivo de la presente investigación fue

evaluar la adsorción de arsénico en sedimentos de la laguna de los Padres en relación a aquellos parámetros que pueden influenciar su movilidad; proponiéndose este estudio como punto de partida para el análisis posterior de posibles aportes externos a esta cuenca.

Materiales y Métodos

El área de estudio comprende la laguna de los Padres y su cuenca superficial: el arroyo de los Padres (afluente); el cual nace en las sierras homónimas y recorre campos con intensa actividad frutihortícola antes de desembocar en la laguna y formar un delta (Campana et al., 2001). Las muestras de sedimento superficial (SS) (n=6) y agua (A) (n=6) fueron colectadas en 5 puntos de muestreo: LP1, Arroyo De los Padres (afluente), LP2, LP3 y LP4, en la laguna, y LP5, Arroyo La Tapera (efluente). Las muestras de sedimento fueron secadas a temperatura ambiente hasta peso constante para luego ser mineralizadas (FAO / SIDA 1983). Las concentraciones de As total en sedimentos y agua fueron determinadas por Espectroscopia de Absorción Atómica, mientras que aquellas de hierro (Fe) y manganeso (Mn) total en sedimentos fueron determinadas por Espectrometría de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). Los resultados fueron expresados en mg/kg peso seco y ug/L. Se determinó alcalinidad, dureza y pH en agua y pH en sedimentos (1g : 10 ml, Fields y Parrot, 1972).

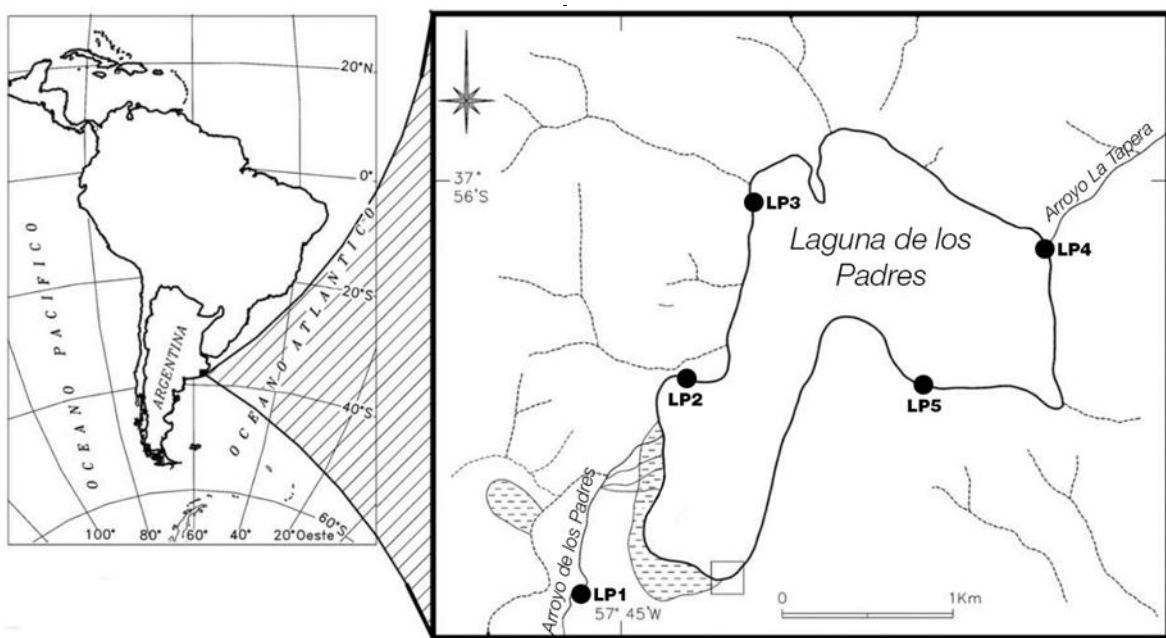


Figura 1. Puntos de muestreo en la laguna de los Padres (en Miglioranza et al, 2004).

Para evaluar un posible aporte externo a la cuenca se calculó el factor de concentración (FC) de Hakanson (1980) para cada sitio de la siguiente manera:

$$FC = \text{Concentración As en el sitio (mg/kg)} / \text{NBL (mg/kg)}$$

Donde NBL es el nivel basal natural de As, cuyo rango para la llanura Chaco-pampeana es de 7-14 mg/kg (Nicolli et al 2012). Los valores de FC fueron calculados considerando ambos extremos del rango.

El tratamiento estadístico se realizó mediante el programa Statistica 99. La presencia de diferencias significativas entre sitios se probó mediante los tests paramétricos: ANOVA y Tukey HSD, analizando previamente los supuestos de homoscedasticidad y normalidad (Zar 2010). El nivel de significancia adoptado fue 0,05.

Resultados y Discusión

Los valores de alcalinidad en agua estuvieron entre 16,0 - 21,9 mg/L para carbonatos y 316,5 - 548,6 mg/L para bicarbonatos, mientras que los valores de dureza presentaron un rango de 130,6 - 171,5 mg/L. Los valores de pH tanto en agua como sedimentos fueron alcalinos, siendo

sus rangos 8,2 - 9,1 y 7,4 - 8,8, respectivamente. Las concentraciones de As en sedimentos superficiales (Tabla 1) presentaron un rango entre 5,8 -13,5 mg/kg, siendo LP2 el punto de muestreo con los valores máximos, y significativamente diferente al resto (ANOVA, post-hoc test de Tukey HSD, $p < 0,05$). Este punto se ubica cercano a la desembocadura del afluente, el cual forma un delta (Campana et al., 2001), funcionando como una zona de retención del material particulado en suspensión que acarrea el arroyo, pudiendo explicar los niveles máximos encontrados. Las concentraciones de As total en sedimentos superaron los niveles guía establecidos para la protección de la vida acuática ($>5,9$ mg/kg; CCME, 2002) en todos los puntos de muestreo, si bien no superaron los establecidos como probables de producir efectos (PEL, $>17,0$ mg/kg; CCME 2002). Se encontraron correlaciones positivas significativas ($r^2 > 0,72$, $p < 0,05$) entre las concentraciones de As y Fe en sedimentos, no así con el Mn. Estudios en cuerpos de agua dulce han demostrado que bajo condiciones oxidantes y pH alcalinos en sedimentos, los óxidos de Fe juegan un rol principal en el proceso de adsorción de As en esta matriz (Mahimairaja et al 2005, Wang et al 2012). Por lo tanto, en base a la relación observada entre As y Fe, y teniendo en cuenta las condiciones de alcalinidad de la laguna, es posible sugerir la adsorción de As, inmovilizándolo en los sedimentos. Por otra parte, bajo las condiciones ya mencionadas, también podrían estar presentes carbonatos, favoreciendo su retención en los sedimentos. Los estudios a seguir serán evaluar los procesos de adsorción asociados a la inmovilización en la laguna. Los FC obtenidos estuvieron, en general, cercanos e inferiores a 1, indicando un bajo aporte externo.

Tabla 1. Concentración de elementos en sedimentos y agua y factor de concentración de arsénico.

Punto de muestreo	As (SS) (mg/kg)	Fe (SS) (mg/kg)	Mn (SS) (mg/kg)	As (A) (ug/L)	FC (SS)
LP1	6,2 ± 2,0	13363 ± 150	314,6 ± 21,7	18,0 ± 0,3	0,9 - 0,4
LP2	13,5 ± 1,2	20453 ± 875	227,7 ± 34,1	13,8 ± 0,4	1,9 - 1,0
LP3	9,6 ± 1,4	18910 ± 1707	101,3 ± 5,1	14,4 ± 1,8	1,4 - 0,7
LP4	5,8 ± 0,4	10906 ± 235	82,5 ± 2,5	13,9 ± 0,4	0,8 - 0,4
LP5	6,1 ± 0,9	10318 ± 4000	74,7 ± 14,5	14,4 ± 0,3	0,9 - 0,4

Las concentraciones de As en agua presentaron un rango 13,8 - 18,0 ug/L, siendo el punto LP1 (aguas arriba del delta) significativamente superior al resto de los puntos de muestreo (ANOVA, post hoc test de Tukey HSD, $p < 0,05$). Estos resultados se condicen con la función del delta en la retención del material particulado mencionada anteriormente. A su vez, las concentraciones en agua fueron significativamente inferiores ($p < 0,05$) a las encontradas en sedimentos, lo cual podría estar relacionada con la inmovilización de As en sedimentos. Cabe destacar, que las concentraciones en agua superaron los niveles establecidos para la protección de la vida acuática (5,0 ug/L; CCME, 2001).

Conclusiones

Las concentraciones de As en agua fueron muy inferiores a las presentes en sedimentos, lo cual sugiere la presencia de procesos de inmovilización. Las concentraciones presentes en la cuenca de la laguna no evidenciaron un aporte externo de As.

Bibliografía

- Benson, N., Anake, W., Etesin, U., 2014.** Trace Metals Levels in Inorganic Fertilizers Commercially Available in Nigeria. *Journal of Scientific Research & Reports*, 3:610-620.
- Campana, M., Panzeri, A., Escalante, A., Moreno, V., Dulout, F., 2001.** Micronucleus test in fish from a pampasic pond (Argentina): an estimation of the presence of genotoxic compounds. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* 20: 325-331.
- CCME, 2001.** Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Arsenic. Disponible en: <http://cegg-rcqe.ccme.ca/download/en/143>. Acceso: 12 de abril de 2019.
- CCME, 2002.** Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Canadian Council of Ministers of the Environment. Disponible en: http://www.ccme.ca/publications/cegg_rcqe.html?category_id=124. Acceso: 8 de abril de 2019.
- Fendorf S, Herbel M, Tufano K, Kocar B, 2008.** Biogeochemical processes controlling the cycling of arsenic in soils and sediments. In: Huang PM, Violante A, Huang PM, Gadd



- GM (eds) Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments. Wiley, pp 313–338.
- Fields and Parrot**, 1972. Reaction pH. In: Soil Conservation Service (ed) Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. US Department of Agriculture, Washington, p 86.
- Hakanson, L.** 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.*, 14, 975-1001.
- Jayasumana C, Fonseka S, Fernando A, Jayalath K, Amarasinghe M, Siribaddana S, Gunatilake S, Paranagama P**, 2015. Phosphate fertilizer is a main source of arsenic in areas affected with chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka. *SpringerPlus* 4:90.
- Mahimairaja S, Bolan N, Adriano D, Robinson B**, 2005. Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. *Advances in Agronomy*, Volume 86.
- Miglioranza K, Aizpun J, Moreno V**, 2004. Organochlorine pesticides sequestered in the aquatic macrophyte *Schoenoplectus californicus* (C.A. Meyer) Soják from a shallow lake in Argentina. *Water Res.* 38: 1765–1772.
- Nicolli H, García J, Falcón C, Smedley P**, 2012. Mobilization of arsenic and other trace elements of health concern in groundwater from the Salí River Basin, Tucumán Province, Argentina. *Environ Geochem Health* 34:251–262
- Puntoriero M, Fernandez Cirelli A, Volpedo A**, 2015. Geochemical mechanisms controlling the chemical composition of groundwater and surface water in the southwest of the Pampean plain (Argentina). *J Geochem Explor* 150:64–72.
- Smedley P, Kinniburgh D, Macdonald D, Nicolli H, Barros A, Tullio J, Pearce J, Alonso M**, 2005. Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Appl Geochem* 20:989–1016.
- Wang S, Xu L, Zhao Z, Wang S, Jia Y, Wang H, Wang X**, 2012. Arsenic retention and remobilization in muddy sediments with high iron and sulfur contents from a heavily contaminated estuary in China. *Chemical Geology* 314-317 57–65.
- Zar JH**, 2010. Biostatistical analysis, 5th edn. Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, p 944.



TRATAMIENTO DE AGUAS CONTENIENDO As CON UN GEOADSORBENTE. EVIDENCIAS DE LA INTERACCIÓN SUPERFICIAL DEL As REMOVIDO.

WATER TREATMENT FOR As REMOVING BY MEANS OF A GEOADSORBENT. EVIDENCE OF THE ARSENIC-SURFACE INTERACTION.

González, Ma. José¹; Lick, Ileana D.²; Botto, Irma L.³

¹ INREMI, CICPBA-UNLP, 64 esq. 120, La Plata, ²CINDECA, CONICET-CICPBA-UNLP, 47 N°257, La Plata, ³CEQUINOR, CONICET-CICPBA-UNLP, Bv. 120 N°1465, La Plata,

marijogonzalez@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

Se reportan los resultados del uso de la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR) para detectar indirectamente la presencia del As y su interacción con un geoadsorbente obtenido a partir de mineral de arcilla pirofilita modificado con hierro. El trabajo constituye una alternativa emergente de remoción del contaminante. La cantidad de Fe agregada (~4 % como Fe₂O₃), resulta efectiva para remover un contenido máximo de As de ~278 µg/g de material cuantificado por ICP-ES pero imposible de detectar por análisis mineralógico (DRX) y morfológico (SEM-EDS). Se presentan datos de la caracterización de pirofilita, del producto modificado químicamente y agotado con posterioridad al tratamiento de remoción del contaminante. La técnica de TPR resulta una alternativa útil para visualizar los sitios activos de hierro e indirectamente la presencia del As y la interacción FeO-As de la fase precursora que, a nivel superficial, inmoviliza al contaminante evitando el retorno al ambiente.

Palabras clave: arsénico, geoadsorbente, Reducción a Temperatura Programada.

Introducción

Los mecanismos básicos de movilización del As en los acuíferos dependen del entorno geoquímico, en particular la mineralogía del sedimento y el carácter redox del medio, factores que determinan la estabilidad de las especies oxídicas de hierro, responsables de la adsorción del contaminante. Sobre esa base, las tecnologías de remoción de As en agua a partir de su adsorción sobre especies minerales ricas en hierro, constituyen uno de los procesos emergentes más utilizados por su simplicidad y bajo costo. En ese contexto se vienen desarrollado estrategias de tratamiento de eliminación de As empleando como geoadsorbentes algunos aluminosilicatos ricos en Fe o modificados químicamente con sales de hierro (1). Sin embargo en estos procesos no resulta simple inferir acerca del As adsorbido, debido a que, tanto por su bajo contenido másico como por la complejidad del sistema, el elemento retenido no puede determinarse mediante estudios mineralógicos, estructurales o morfológicos. Recientemente, se ha podido establecer mediante la técnica de TPR una relación entre las características del sitio estructural del Fe y las posibilidades de adsorción, estudiando la accesibilidad del sitio activo al gas reductor en especies oxídicas de hierro (oxihidróxidos de baja cristalinidad, óxidos cristalinos y especies minerales ricas en hierro) (2).

En esta comunicación se reportan los resultados preliminares de la aplicación de la técnica de TPR para revelar, en forma indirecta, la presencia del arsénico adsorbido así como la fuerza de su interacción superficial con el Fe activo. El estudio se basa en el análisis de la reducibilidad del Fe en mineral de arcilla pirofilita modificado y agotado, comparando el comportamiento del mineral original, modificado con hierro y con posterioridad al tratamiento de adsorción del As (geoadsorbente agotado). El estudio se complementa con la aplicación de algunas técnicas físico-químicas de caracterización.

Materiales y Métodos

El geoadsorbente utilizado se preparó a partir de mineral de arcilla pirofilita procedente de Arroyo Auquén. El material fue denominado Py1 empleando un tamaño de partícula menor a 1

mm. (1) El tratamiento químico con solución de Fe(III) para la precipitación superficial de ferrihidrita nanoscópica, según la técnica de Schwertmann y Cornell (3) condujo a un material identificado como Py2. La composición química en elementos mayoritarios del material original y modificado se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico de elementos mayoritarios (ICP-AES).

%	Py1	Py2
SiO ₂	67,10	63,71
Al ₂ O ₃	26,39	25,87
Fe ₂ O ₃	0,44	4,24
CaO	0,15	0,10
MgO	0,11	0,10
Na ₂ O	0,22	0,11
K ₂ O	0,11	0,21
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01
TiO ₂	0,28	0,27
MnO	0,01	0,01
P ₂ O ₅	0,04	0,09
SrO	0,01	0,01
BaO	0,01	0,01
LOI	5,12	5,26

Los ensayos de remoción de As, realizados en un equipo Jar Test sobre la base de un procedimiento previamente informado (1), demostraron la efectividad del proceso mediante el empleo del geoadsorbente Py2, indicando que las concentraciones de As final en el agua tratada resultaron inferiores a 10 µgAs L⁻¹. El material permitió una retención máxima de 277,70 µg As por gramo de material. El geoadsorbente agotado fue denominado con la sigla Py3. El mismo fue secado en estufa a 60°C y caracterizado mediante técnicas de análisis estructural y por microscopía electrónica (DRX, SEM-EDS). Adicionalmente se utilizó la microscopía Raman utilizando la radiación de 488 nm. Los ensayos de reducción por la técnica de TPR se realizaron en un reactor de lecho fijo, calefaccionado con un horno eléctrico provisto de controlador-programador, alimentado con una mezcla gaseosa de H₂/N₂ 10:90 desde temperatura ambiente a los 500°C identificando el consumo de hidrógeno y utilizando una rampa de temperatura de 10°C/min.

Resultados

La mineralogía del material Py1 se encuentra constituida mayoritariamente por la especie pirrofilita (PDF 46-1308) con cuarzo asociado (PDF 87-2096), no evidenciando cambios estructurales con la modificada químicamente (Py2) y el geoadsorbente agotado (Py3). El comportamiento, resulta similar al observado en otros sistemas naturales estudiados (1). Este resultado en muestras minerales modificadas puede atribuirse a la baja concentración de Fe incorporado (3,8 % expresada como Fe₂O₃), como así también a la inhibición del crecimiento cristalino del oxihidróxido férrico causada por los minerales de arcilla (4). Cabe señalar que pese al bajo contenido de hierro, la actividad del adsorbente es muy efectiva debido a la disponibilidad de los sitios de hierro (1).

La Figura 1 a) muestra una imagen SEM de una partícula del geoadsorbente agotado (Py3), evidenciando en la Figura 1 b) una distribución homogénea del Fe que corresponde a 6,4 % expresado como Fe₂O₃ según análisis de EDS. Sin embargo la técnica no resultó efectiva para verificar la presencia del As.

Los espectros Raman sugieren la presencia de As en el geoadsorbente agotado, como se indica en la Figura 2, observándose pequeñas bandas típicas de la especie arseniato en la zona de 800 cm⁻¹ en el barrido de la matriz del alúmino-silicato recubierto en especies oxídicas de hierro (bandas por debajo de 500 cm⁻¹) (5).

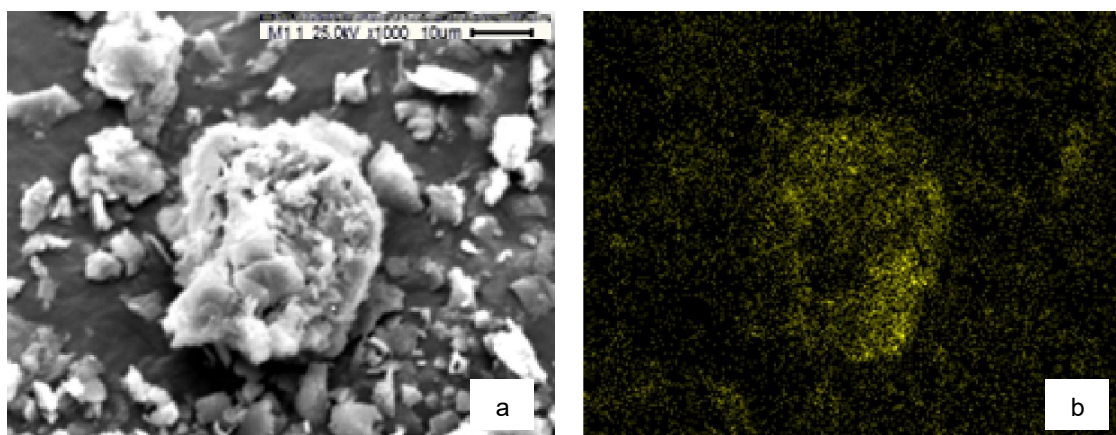


Figura 1. a) Micrografía SEM de Py3 y b) Mapeo de Fe.

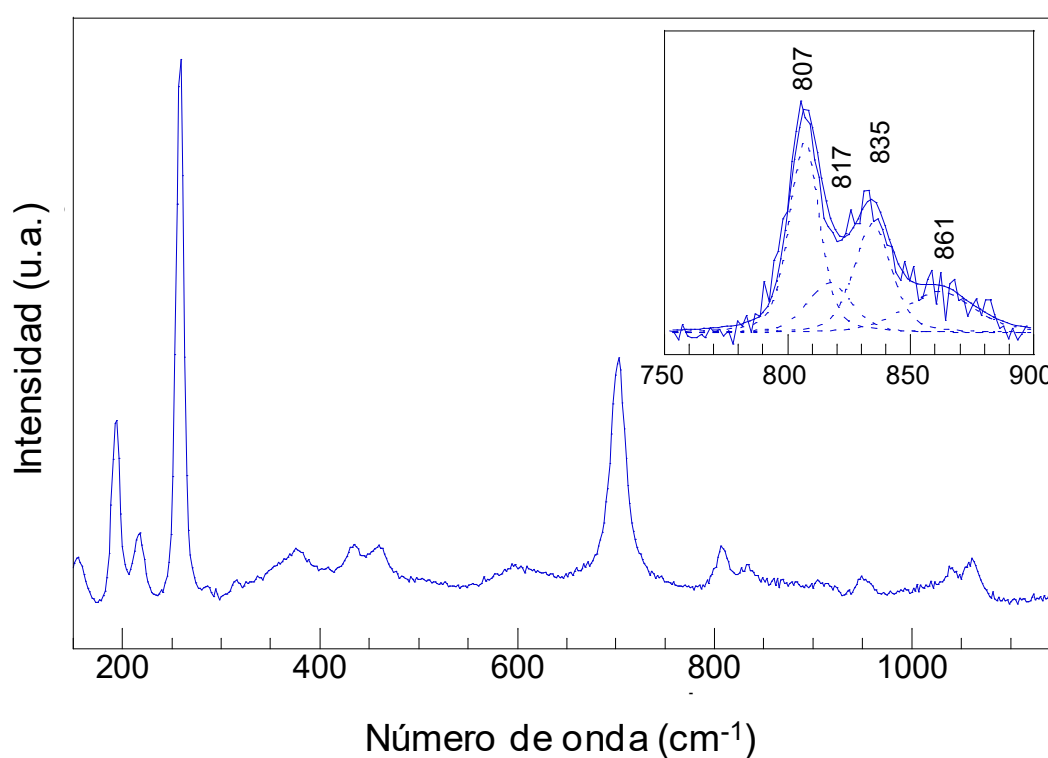
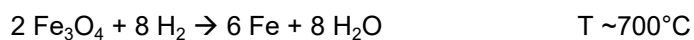
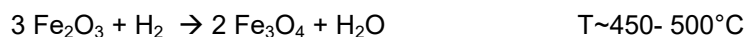


Figura 2. Espectro Raman de Py3.

La Figura 3 muestra comparativamente el comportamiento por TPR de Py1, Py2 y Py3, registrado hasta una temperatura de 500°C, rango de interés para analizar la primera de las dos señales de TPR que se asocian a la disponibilidad del Fe(III), simbolizada para la hematita por las siguientes ecuaciones



Sin embargo, la reducibilidad es altamente dependiente de la forma estructural del hierro, factor que determina su actividad. Se ha reportado la secuencia de reducibilidad ferrihidrita>goetita>hematita (óxido termodinámicamente más estable), con una señal para la ferrihidrita de más de 150°C por debajo de la correspondiente a la hematita (2).

En relación a la Figura 3, se observa que la muestra original, Py1, no muestra señal de reducción Fe(III)-Fe(II), debido al bajo contenido másico de hierro mostrado en la Tabla 1. Para

la muestra Py2, químicamente modificada (análisis másico y superficial como Fe_2O_3 de 4,24 y 6,4 % respectivamente) el proceso de reducción del Fe (III) se visualiza a través de la señal cuyo máximo se localiza en 371°C , indicando la presencia de oxihidróxido amorfo superficial. En Py3 se observa un corrimiento de esta señal de reducción del Fe (ancha y menos intensa que la anterior) hacia mayor temperatura (410°C), efecto atribuido a la interacción entre los sitios del Fe activos y el As adsorbido. El comienzo de ambas señales a igual temperatura (del orden de los 300°C) indica un exceso de Fe en relación al As (alta relación Fe/As), condiciones similares a las presentadas en los acuíferos y requeridas para definir la movilidad del As en las aguas (6).

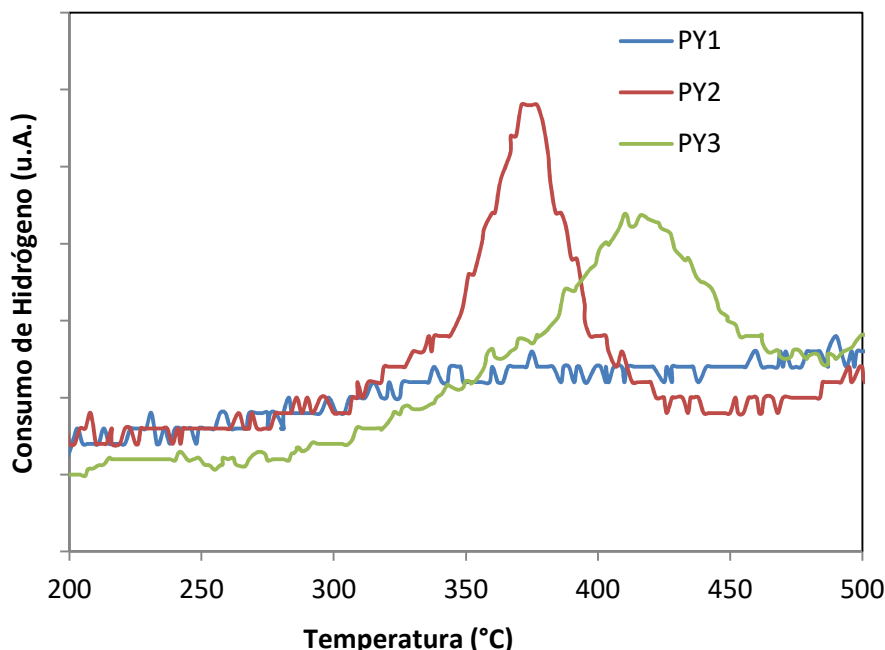


Figura 3. Diagramas de reducción a temperatura programada (TPR) de Py1, Py2 y Py3.

Conclusiones

La técnica de TPR resulta una alternativa útil para visualizar los sitios activos de hierro en el geoadsorbente e indirectamente la presencia del As. La fuerza del enlace (FeO-As) se manifiesta a través de un corrimiento de la señal de TPR a mayor temperatura. Así, la interacción entre los sitios activos del hierro y el As adsorbido a nivel superficial, inmoviliza en forma definitiva al contaminante evitando su retorno al ambiente.

Bibliografía

1. Botto, I.L., González, M.J., Gazzoli, D. y Soto, E., 2013. Iron activation of natural aluminosilicates to remove arsenic from groundwater. *Journal of Environmental Science and Engineering A*. 12: 744-752.
2. Botto, I.L., Tuti, S., González, M.J., y Gazzoli, D., 2016. Correlation between iron reducibility in natural and iron-modified clays and its adsorptive capability for arsenic removal. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 6: 129-139.
3. Schwertmann, U. y Cornell, R., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Second, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim, Germany, Ed. WILEY-VCH,
4. Celis, R., Cornejo, J. y Hermosin, M., 1998. Textural properties of synthetic clay-ferrihydrite associations. *Clay Minerals* 33: 395-407.
5. Muller, K., Ciminelli, V., Dantas, M. y Willscher, S., 2010. A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. *Water Research*, 44: 5660-5672.
6. Ravenscroft, P., Brammer, H. y Richards, K., 2009. *Arsenic pollution. A global synthesis* cap 3, Wiley & Blackwell, UK. ISBN 978-1-405-18602-5



CONTENIDO DE ARSÉNICO EN DESCARGAS GEOTERMALES Y TRAVERTINOS ASOCIADOS EN EL SISTEMA DOMUYO, NEUQUÉN

ARSENIC CONTENT IN GEOTHERMAL DISCHARGES AND ASSOCIATED TRAVERTINES IN THE DOMUYO SYSTEM, NEUQUÉN

Villalba, E.¹; Borzi, G.¹; Santucci, L.¹; Tanjal, C.¹; Páez, G.²; Carol, E.¹

¹Centro de Investigaciones Geológicas (UNLP-CONICET), ²Instituto de Recursos Minerales (UNLP-CIC)

evillalba@cig.museo.unlp.edu.ar

Resumen

El objetivo de este trabajo es caracterizar descargas geotermales y travertinos asociados en base al contenido de As en el Sistema Domuyo, a fin de establecer su movilidad e influencia en la concentración en arroyos y ríos próximos. Para ello se colectaron muestras de agua de descargas geotermales y travertinos adyacentes y de cursos de agua superficial próximos. En laboratorio se determinó el contenido de As mediante ICP-MS. Los resultados reflejan elevadas concentraciones de As en el agua geotermal producto de contaminación geogénica. Los travertinos asociados a dichas descargas constituyen fases minerales que inmovilizan parte del As de los fluidos geotermales. A pesar de que la mayoría de las muestras de los cursos superficiales superan los valores de As recomendados para potabilidad, los procesos de adsorción/coprecipitación que ocurren en los travertinos disminuirían el contenido de este elemento en el sistema fluvial, atenuando naturalmente el deterioro de la calidad del agua.

Palabras clave: As, hidrotermalismo, calidad del agua, Patagonia.

Introducción

El área de estudio se encuentra en el flanco occidental del Cerro Domuyo, en el norte de la provincia de Neuquén, cuya autoridad competente son las Áreas Naturales Protegidas de dicha provincia (ANPN) (Fig. 1). En la zona tiene lugar un campo geotermal caracterizado por la presencia de una gran cantidad de manifestaciones acuosas de altas temperaturas. Este hidrotermalismo es producto de la circulación convectiva profunda de agua de origen meteórico (Panarello, 1992). Usualmente las descargas geotermales tienen lugar conjuntamente con terrazas de travertinos y otros minerales que son producto de la precipitación de los solutos que estos fluidos adquieren en su recorrido en profundidad. Algunos de estos depósitos se encuentran asociados a una importante emisión de fluidos hidrotermales a través de fumarolas, géiseres y piletos burbujeantes, mientras que otros no muestran signos de actividad debido a la posible migración del conducto de descarga subterránea (Barcelona, 2015).

En estas regiones cordilleranas con clima árido, el recurso hídrico es escaso y las poblaciones rurales y pequeños asentamientos utilizan cursos de agua y mallines como fuente de abastecimiento tanto para consumo doméstico como para la cría de ganado. (Grootjans y Ten Klooster, 1980). El As constituye uno de los principales contaminantes del agua potable cuya presencia ha sido registrada en las descargas geotermales y sistemas fluviales del Domuyo (Villalba et al., 2018). El objetivo de este trabajo analizar las concentraciones de As en las descargas geotermales y travertinos asociados a las mismas para establecer la movilidad que sufre este elemento en las fases acuosas y minerales y además determinar cómo esto influye en los contenidos de As de los arroyos y ríos próximos a las mencionados fluidos hidrotermales en el Sistema Domuyo.

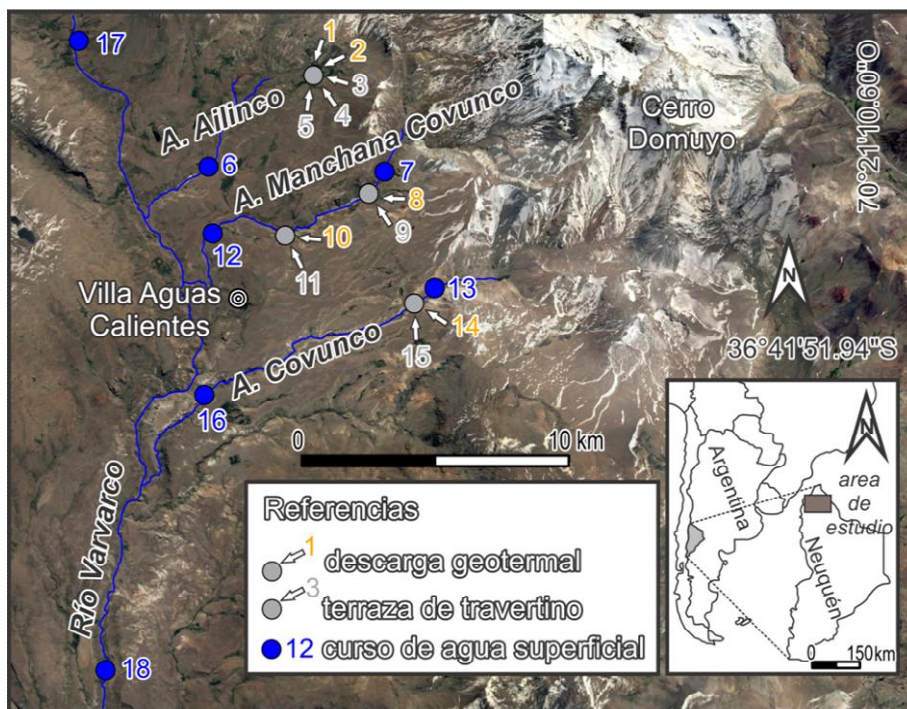


Figura 1. Imagen satelital del área de estudio y localización de puntos de muestreo.

Metodología

En base al análisis de información antecedente, imágenes satelitales y relevamientos de campo durante marzo de 2018 se realizó la toma de muestras de descargas geotermales y de terrazas de travertinos en sus adyacencias. Específicamente se relevaron cuatro zonas hidrotermales denominadas como Rincón de las Papas (puntos 1 a 5, Fig. 1) ubicadas próximas al arroyo Ailínco, El Humazo (puntos 8 y 9, Fig. 1) y Las Olletas (puntos 10 y 11, Fig. 1) en el arroyo Manchana Covunco, y Los Géiseres en el arroyo Covunco (puntos 14 y 15, Fig. 1). Además, se colectaron muestras de los arroyos Ailínco, Manchana Covunco y Covunco y también del Río Varvarco tanto aguas arriba como aguas debajo de las descargas geotermales. Se determinaron las concentraciones de As mediante ICP-MS en ambos tipos de muestras. Para el caso de las muestras de agua, los análisis se realizaron en el laboratorio de geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas bajo métodos estandarizados (APHA, 1998). Las muestras de travertinos se enviaron y analizaron en los laboratorios de ALS (Canadá) mediante digestión con agua regia.

Resultados

En el sector de nacientes del arroyo Ailínco, los contenidos de As de las descargas geotermales 1 y 2 fueron de 2,342 y 1,387 ppm, respectivamente. En esa misma zona se extrajeron tres muestras de travertinos identificadas como los puntos 3, 4 y 5, cuyas concentraciones de As fueron de 2320, 478 y 1200 ppm, en el orden mencionado (Fig. 1). Cabe destacar que las terrazas 3 y 5, además de presentar elevados contenidos As, presentan coloraciones ocre lo que evidenciaría en campo la presencia de minerales como óxidos de Fe. A diferencia de lo expuesto anteriormente, la terraza 4 presenta una dominancia de facies carbonatadas. Aguas abajo de las descargas geotermales, la muestra del arroyo Ailínco correspondiente al punto 6 arrojó valores de As de 0,002 ppm.

En el arroyo Manchana Covunco la muestra del mismo (punto 7) ubicada aguas arriba de las descargas geotermales presentó concentraciones de As de 0,263 ppm. Aguas debajo de este punto dos descargas geotermales con formación de terrazas de travertinos fueron muestreadas. La muestra 8 corresponde a una descarga geotermal y presenta valores de As de 1,969 ppm, mientras que la muestra 9 pertenece a una terraza de travertino con valores de As de 16,2 ppm. La muestra 10, de descarga geotermal, posee un contenido de As de 1,793 ppm y en la misma zona, la terraza colectada como muestra 11 arrojó valores de 628 ppm de



este elemento. Por su parte, la muestra del arroyo ubicada aguas abajo (muestra 12) presentó contenidos de As de 0,922 ppm, lo que evidencia un incremento notorio en las concentraciones de este elemento desde cabeceras a desembocadura en el río Varvarco (Fig. 1).

En el arroyo Covunco la muestra colectada aguas arriba de las descargas geotermales (punto 13) registró contenidos de As de 0,069. La descarga geotermal muestreada próximo a este arroyo corresponde al punto 14, con valores de As de 2,271; mientras que el punto 15, corresponde a los travertinos depositados en esa misma zona contienen 26,6 ppm de As. También se tomó una muestra del arroyo aguas abajo de las descargas (punto 16) en los que los valores obtenidos fueron de 0,584 ppm de As, mostrando al igual que en el caso anterior un incremento en As con el flujo al atravesar el área de descargas geotermales (Fig. 1)

Por otro lado y a modo de establecer la influencia que estos cursos aportan al agua del río Varvarco, se tomaron dos muestras, una ubicada aguas arriba (17) y otra aguas abajo (18) de la confluencia con los arroyos anteriormente descriptos (Fig. 1). La primera de ellas presenta contenidos de As de 0,009 ppm y la segunda de 0,144 ppm, lo que indica muestra que la concentración de As en el río Varvarco se incrementó hacia aguas abajo en más de dos órdenes de magnitud.

Discusiones

Los resultados obtenidos evidencian que las descargas geotermales constituyen la principal fuente de aporte de iones As al agua superficial de los arroyos que interceptan. En todos los casos las descargas geotermales registraron concentraciones de As superiores a 1 ppm lo que representa al menos dos órdenes de magnitud superior a lo establecido como límite para el agua de consumo (valor de referencia 0,01 ppm, WHO, 2003). La movilización de As a partir de la circulación convectiva de los fluidos hidrotermales sería aun mayor a la registrada en la descargas. No obstante, el pH alcalino de las descargas geotermales (Villalba et al., 2018) favorece la precipitación de travertinos directamente asociados a estos fluidos hidrotermales que mitigan la contaminación del agua reteniendo el As. Esto se debe a que la calcita de los travertinos inmoviliza selectivamente el As a pH neutral y alcalino a través de procesos de adsorción y/o coprecipitación (Yokoyama et al., 2012). A su vez, asociado a los travertinos suelen presentarse depósitos de óxidos de hierro tal como se observó en el arroyo Ailínco, minerales que también intervienen en la retención del As por adsorción (Puccia et al., 2015).

Conclusiones

Los arroyos del Sistema Domuyo en la zona estudiada presentan elevadas concentraciones de As producto de la contaminación geogénica de las descargas geotermales. Los travertinos asociados a dichas descargas constituyen fases minerales que adsorben parte del As de los fluidos geotermales disminuyendo la carga másica de As que ingresa al sistema fluvial. De esta manera se comportan como atenuantes naturales que mejoran la calidad del agua.

Los datos brindados en este trabajo intentan hacer un aporte al conocimiento de los procesos actuantes sobre el quimismo de las aguas y de las rocas asociadas que ayuden al entendimiento de estos ambientes. De esta forma se pretende poder ayudar a monitorear los posibles deterioros de la calidad del agua natural y de abastecimiento en un área cordillerana donde el recurso hídrico es escaso y se utiliza como fuente de agua potable.

Bibliografía

- APHA (American Public Health Association).** 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
- Barcelona, Hernán.** 2015. Caracterización del sistema geotermal de Valle del Cura, San Juan. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- Di Benedetto, F., Costagliola, P., Benvenuti, M., Lattanzi, P., Romanelli, M., Tanelli, G.** 2006. Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from electron spin echo spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters*, 246(3-4), 458-465.
- Grootjans, A. P., Ten Klooster, W. P.** 1980. Changes of ground water regime in wet meadows. *Acta botánica neerlandica*, 29, 541-554.



- Hammarlund, L., & Piñones, J.** 2009. Arsenic in geothermal waters of Costa Rica—A minor field study. Stockholm, Sweden: MSc Thesis, Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, TRITA-LWR LWR-EX-09-02.
- Panarello, H., Sierra, J. L., Pedro, G., D'Amore, F.** 1992. Isotopic and geochemical study of the Domuyo geothermal field, Neuquén, Argentina (No. IAEA-TECDOC--641).
- Puccia, V., Limbozzi, F., Avena, M.** 2015. Arsenic in porewaters of the unsaturated zone of an Argentinean watershed: adsorption and competition with carbonate as important processes that regulate its concentration. *Aquatic geochemistry*, 21(6), 513-534.
- Nath, B., Chakraborty, S., Burnol, A., Stüben, D., Chatterjee, D., Charlet, L.** 2009. Mobility of arsenic in the sub-surface environment: An integrated hydrogeochemical study and sorption model of the sandy aquifer materials. *Journal of Hydrology*, 364(3-4), 236-248.
- Stollenwerk, K. G.** 2003. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. In *Arsenic in ground water* (pp. 67-100). Springer, Boston, MA.
- Villalba, E., Borzi, G., Tanjal, C., Carol, E., Páez, G.** 2018. Influencia de la descarga subterránea geotermal sobre la hidroquímica de los arroyos del campo geotermal Domuyo, Neuquén, Argentina. En XIV Congreso Latinoamericano de Hidrogeología, Salta. Química, Calidad y Contaminación del Agua. Volumen II, 21-28
- World Health Organization (WHO)** 2003. Arsenic in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/75) Google Scholar.
- Yokoyama, Y., Tanaka, K., Takahashi, Y.** 2012. Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91, 202-219.



CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA ASOCIADA A LUNETTES EN EL SECTOR CENTRAL DE BAHÍA SAMBOROMBÓN

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF GROUNDWATER ASSOCIATED TO LUNETTES AT THE CENTRAL SECTOR OF SAMBOROMBÓN BAY

Tanjal, Carolina^{1,3}; Galliari, María J.^{2,3}; Santucci, Lucía^{1,3}; Borzi, Guido^{1,3}; Villalba, Esteban^{1,3}; Carol, Eleonora^{1,3}

¹Centro de Investigaciones Geológicas, CONICET-UNLP, ²Centro de Química Inorgánica, CONICET-UNLP, ³Facultad de Ciencias Naturales, UNLP

ctanjal@cig.museo.unlp.edu.ar

Resumen

El sector continental de la Bahía Samborombón donde dominan los depósitos loésicos se caracteriza por la presencia de cubetas de deflación y lunettes. Estos últimos son depósitos con forma de medialuna y relieve positivo cuya textura limo arenosa permitiría la formación de lentes de agua dulce por la infiltración del agua de lluvia. El objetivo es realizar una caracterización hidroquímica del agua subterránea en los lunettes dado que pueden constituir un recurso de agua alternativo para los pobladores locales. Se estableció una red de monitoreo, in situ se midió pH y conductividad eléctrica del agua y se tomaron muestras para el análisis de elementos mayoritarios y As. Los resultados obtenidos muestran que los lunettes no constituyen geoformas de relevancia para la acumulación de lentes de agua dulce. La elevada salinidad y concentraciones de As presentes en el agua subterránea limitan su uso como fuentes de abastecimiento para consumo humano.

Palabras clave: abastecimiento rural, hidrogeoquímica, recursos hídricos.

Introducción

Las condiciones paleoclimáticas que predominaron durante el Cuaternario fueron responsables de la configuración geomorfológica de la Llanura Pampeana. Durante el Pleistoceno, las fluctuaciones del nivel del mar producto de diferentes eventos climáticos condujeron a la formación de depósitos litorales de alta y baja energía en la zona costera mientras que en el sector continental se depositaron geoformas genéticamente relacionadas a condiciones áridas-semiáridas (Fucks et al., 2012). Dentro de estas últimas, se encuentran las cubetas de deflación y los lunettes formados producto de la depositación del material más grueso que compone el loess en los bordes de las cubetas.

El conjunto de geoformas positivas de mediana a alta permeabilidad como los cordones litorales y lunettes adquieren relevancia hidrogeológica en áreas donde el recurso hídrico es predominantemente salino, ya que sus características favorecen la infiltración del agua de lluvia y la consecuente formación de lentes de agua dulce. Un ejemplo de esto lo constituye la Bahía Samborombón, en donde en la zona costera se puede observar el desarrollo de lentes de agua dulce en cordones litorales (Carol y Kruse, 2012; Carol et al., 2015; Tanjal et al., 2017). Por otro lado, el sector más continental se caracteriza por la presencia de cubetas de deflación, las cuales actualmente en condiciones de clima húmedo interceptan al nivel freático y forman lagunas con lunettes en uno de sus bordes donde se acumula el material más grueso deflacionado (Fig. 1). Estos últimos tienen forma de medialuna y están constituidos por pellets de arcilla castaños claros floculados en partículas de tamaño arena y limo grueso, además de presentar pequeñas concreciones carbonáticas y cristales de yeso (Dangavs, 2005). Al igual que en los cordones litorales adyacentes, el relieve positivo y la textura limo arenosa de los lunettes permitiría la formación de lentes de agua dulce, sin existir estudios antecedentes sobre esto. El objetivo del presente trabajo fue realizar una caracterización hidroquímica del agua subterránea en los lunettes a fin de definir su capacidad de acumulación de agua dulce, dada su importancia como recurso de agua alternativo para los pobladores locales.

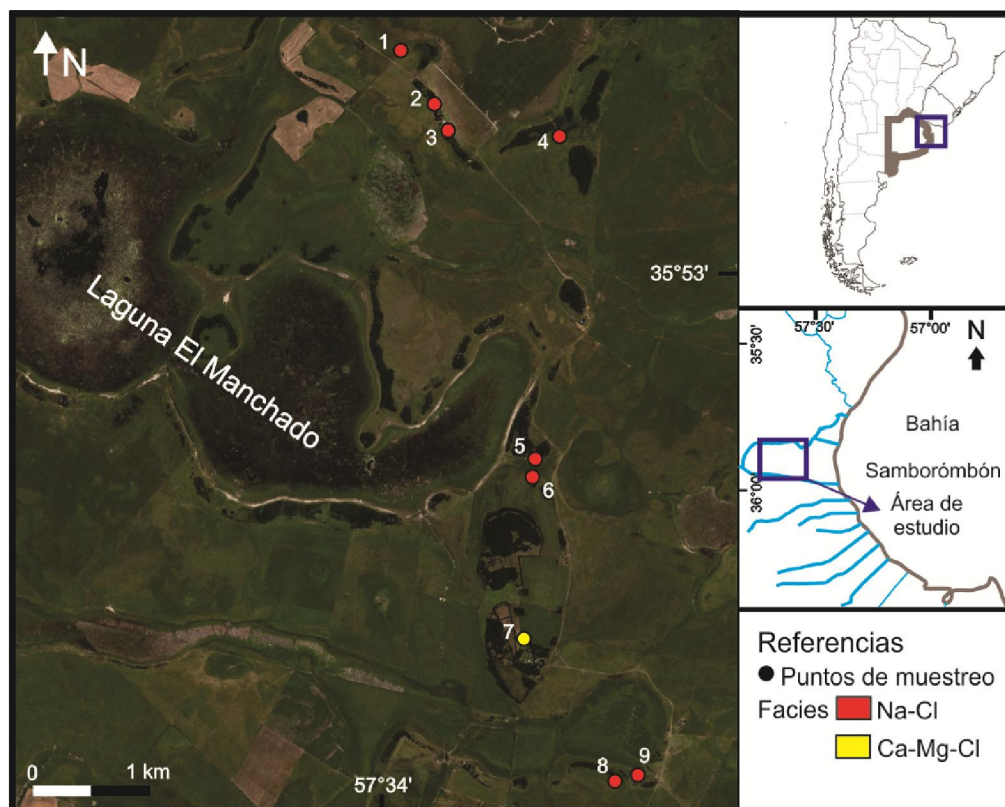


Figura 1. Ubicación del área de estudio y puntos de muestreo.

Materiales y Métodos

La caracterización hidrológica y geomorfológica se realizó en base a información antecedente, la observación de imágenes satelitales y relevamientos de campo, lo que permitió establecer una red de monitoreo de agua subterránea asociada a la distribución de los lunettes (Fig. 1). In situ se midió pH y conductividad eléctrica (CE) del agua y luego, se tomaron muestras para el análisis de elementos mayoritarios y As según métodos estandarizados (APHA, 1998) en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas. Los datos presentados en este trabajo corresponden a un muestreo realizado en marzo 2018. Carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), cloruros (Cl^-), calcio (Ca^{+2}) y magnesio (Mg^{+2}) fueron determinados por titulación. Sodio (Na^+) y potasio (K^+) por fotometría de llama, mientras que sulfatos (SO_4^{2-}) y nitratos (NO_3^-) fueron medidos por espectrofotometría UV-Visible. Para la determinación de arsénico (As) se utilizó la espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Resultados

El agua subterránea en los lunettes es predominantemente Na-Cl registrándose sólo una muestra Ca-Mg-Cl (Fig. 1). Las muestras Na-Cl tienen valores de pH entre 7,82 y 8,67 y salinidades elevadas asociadas a valores de CE entre 3140 y 14870 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El anión dominante es el Cl^- con valores que varían entre 621,9 y 4607 mg/L, seguido por el SO_4^{2-} (385,1-1632,2 mg/L) y el HCO_3^- (262,4-716,4 mg/L), mientras que el NO_3^- se halla en concentraciones muy bajas que no superan los 9 mg/L. En cuanto a los cationes, el Na^+ es el que predomina con concentraciones entre 610 y 2900 mg/L. Los cationes restantes, presentan concentraciones que oscilan entre 61,6-238,1 mg/L, 86,3-562,4 mg/L y 30-160 mg/L para Ca^{+2} , Mg^{+2} y K^+ , respectivamente. Los contenidos de As en estas muestras alcanzan valores desde 0,02 hasta 0,07 mg/L (Tabla 1).

La muestra Ca-Mg-Cl, por otro lado, tiene un pH de 7,79 y elevada salinidad con un valor de CE de 8070 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las concentraciones de los iones mayoritarios que determinan la facie química, Cl^- , Ca^{+2} y Mg^{+2} , son de 1658,5 mg/L, 444,3 mg/L y 266 mg/L, respectivamente. Cabe destacar que esta muestra es la que presenta la concentración más alta de NO_3^- (22,2 mg/L). En lo que respecta al As, el mismo presenta un contenido de 0,04 mg/L (Tabla 1).

Tabla 1. Datos químicos de las muestras de agua subterránea. Las concentraciones de los elementos mayoritarios se dan en mg/L.

Muestra	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Na^+	K^+	As
1	8,03	14870	508,4	4607,0	880,3	3,1	177,7	395,4	2900,0	120,0	0,04
2	8,36	8850	716,4	1981,0	1008,7	4,1	81,1	165,6	1860,0	90,0	0,04
3	8,59	14870	598,0	3721,3	1540,5	6,0	98,1	562,4	2880,0	160,0	0,04
4	8,16	3140	308,2	621,9	385,1	2,6	61,6	86,3	610,0	30,0	0,02
5	8,32	8100	450,1	2165,3	605,2	2,3	114,5	190,4	1510,0	80,0	0,03
6	8,67	6140	353,4	1266,9	862,0	2,7	74,7	145,1	1230,0	70,0	0,02
7	7,79	8070	329,1	1658,5	220,1	22,2	444,3	266,0	530,0	73,0	0,04
8	7,82	4150	316,9	695,7	917,0	8,7	220,1	114,7	660,0	46,0	0,07
9	8,12	4460	252,4	778,6	1632,2	5,4	238,1	114,6	690,0	48,0	0,07

Discusión y Conclusión

Los sectores continentales con depósitos de loess adyacentes a la Bahía Samborombón se caracterizan por la presencia de agua subterránea predominantemente salina (Sala et al., 1977; Carol y Kruse, 2016). Los resultados obtenidos evidencian que pese a ser geoformas positivas de permeabilidad media, los lunettes que se desarrollan en estos sectores no permiten formar lentes de agua dulce de importancia ya que la mayoría de las muestras extraídas a profundidades inferiores a 6 m registran elevadas salinidades y facies Na-Cl. Esto indicaría que la escasa topografía y extensión de los lunettes estudiados sería una condicionante para la acumulación de lentes de agua dulce.

En relación a la química del agua subterránea, la dominancia de facies Na-Cl se asocia en el área de estudio a los procesos de salinización producto de prolongados tiempos de tránsito debido a escaso gradiente hídrico, sumado a la disolución de sales solubles que se forman en los suelos en períodos secos (Carol y Kruse, 2016). Por otro lado, las altas concentraciones de SO_4^{2-} derivarían de la disolución del yeso presente en los sedimentos de los lunettes (Dangavs, 2005), mineral que aporta no solo este ion al agua sino también Ca^{+2} . No obstante, este último no se encuentra en altas concentraciones debido a que los valores de pH favorecen la precipitación de calcita en forma de concreciones, las cuales son abundantes en los sedimentos.

En lo que respecta a los contenidos de As en todos los casos las muestras se encuentran por encima del límite de 0,01 mg/L establecido en el Código Alimentario Argentino (CAA, 2012) para consumo humano. Estos elevados valores se deberían a la disolución de las trizas volcánicas presentes en el loess, proceso que es favorecido por los altos valores de pH que registra el agua subterránea (Carol et al., 2015).

Se concluye que los lunettes no constituyen geoformas de relevancia para la acumulación de lentes de agua dulce producto de la infiltración del agua de lluvia. En ellos la elevada salinidad del agua subterránea sumado a las altas concentraciones de As, limitan su uso como fuentes de abastecimiento para consumo humano.

Bibliografía

- APHA (American Public Health Association)**, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
- Carol, E., Kruse, E.**, 2016. Hydrochemical variability associated with rainfall regime: a case study in the coastal wetland of the outer Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Earth Sciences*, 75(10), 907.
- Carol, E., Kruse, E.**, 2012. Hydrochemical characterization of the water resources in the coastal environments of the outer Río de la Plata estuary, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 37, 113-121.
- Carol, E., García, L. y Borzi, G.**, 2015. Hydrogeochemistry and sustainability of freshwater lenses in the Samborombón Bay wetland, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 60, 21-30.
- Código Alimentario Argentino**, 2002. Ley 18.284, Capítulo XII, Bebidas Alcohólicas: bebidas hídricas, agua y agua gasificada.



- Dangavs, N.**, 2005. La Formación La Postrera I, II, III y IV de la laguna Las Barrancas de Chascomús, Provincia de Buenos Aires. En: *XVI Congreso Geológico Argentino*, 4: 115-122.
- Fucks, E., Pisano, F., Carbonari, J. y Huarte, R.**, 2012. Aspectos geomorfológicos del sector medio e inferior de la Pampa Deprimida, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 25.
- Sala, J. M., González, N., Hernández, M. A.**, 1977. Efectos de una barrera hidráulica natural en las aguas subterráneas del litoral de la Bahía de Samborombón. Obra del Centenario del Museo de La Plata, Tomo IV 153-166. La Plata.
- Tanjal, C., Carol, E., Richiano, S. y Santucci, L.**, 2017. Freshwater lenses as ecological and population sustenance, case study in the coastal wetland of Samborombón Bay (Argentina). *Marine Pollution Bulletin*, 122(1-2), 426-431.



ABUNDANCIA Y DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS TRAZAS EN EL AGUA SUPERFICIAL Y SUBTERRÁNEA DE LA MARISMA DEL RÍO AJÓ

ABUNDANCE AND DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN THE SURFACE WATER AND GROUNDWATER OF THE AJÓ RIVER MARSH

Carol, Eleonora¹; Tanjal, Carolina¹; Alvarez, María del Pilar²; Di Lello, Claudia¹

¹Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET-UNLP). Facultad de Ciencias Naturales y Museo (UNLP). Diag. 113 n° 275, La Plata, ² Instituto Patagónico para el Estudio de los Ecosistemas Continentales (CONICET), Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Boulevard Brown 3051, U9120ACD Puerto Madryn, Chubut, Argentina

eleocarol@fcnym.unlp.edu.ar

Resumen

La marisma del río Ajó comprende un extenso humedal costero que ha sido hidrológicamente modificado por distintas acciones antrópicas. El objetivo del trabajo fue determinar la abundancia y distribución de elementos trazas en el agua superficial y subterránea en sectores naturales y antrópicamente modificados de dicha marisma. Para ellos se efectuaron mediciones in situ de pH y conductividad eléctrica del agua y se extrajeron muestras para la posterior determinación del contenido de elementos traza en laboratorio. Los resultados obtenidos evidencian que las modificaciones hidrológicas introducidas en el área de marisma producto del terraplenado que aísla sectores de este humedal de la inundación periódica del flujo mareal conducen a cambios en los contenidos de elementos traza principalmente en el agua subterránea. Estos cambios alteran las condiciones ambientales de la marisma, razón por la cual su monitoreo periódico resulta de vital importancia para la preservación y gestión del humedal.

Palabras claves: *humedales costeros, hidroquímica, sitio Ramsar.*

Introducción

Las marismas son un tipo de humedales costeros que se desarrollan en latitudes medias cerca de la desembocadura de ríos, en bahías y planicies costeras, o alrededor de las lagunas costeras donde las mareas son el principal modelador del paisaje (Mitsch y Gosselink 2000). Estos humedales son altamente productivos y brindan servicios ecosistémicos tales como la depuración de aguas y eliminación de nutrientes (Odum 1978). Pese a ello, las pérdidas mundiales de humedales se han acelerado en las últimas décadas. Las modificaciones hidrológicas introducidas por la actividad antrópica en marismas de todo el mundo han disminuido su extensión y distribución espacial (Richardson et al. 2005).

Numerosas áreas de humedales costeros se desarrollan en el litoral de Bahía Samborombón en la provincia de Buenos Aires, el cual ha sido designado Sitio Ramsar en 1997. La marisma del río Ajó, en el litoral sur de la bahía, comprende un extenso humedal costero (Fig. 1). Hoy en día, muchos sectores de este humedal se encuentran hidrológicamente modificados por distintas acciones antrópicas relacionadas a la construcción de terraplenes viales y de contención del flujo mareal y canales de desagüe (Carol et al. 2016).

La movilidad y disponibilidad de elementos traza en el agua subterránea de humedales costeros es un tema poco estudiado (Kerr et al. 2008), principalmente en Argentina donde el estudio de estos ambientes es mayormente biológico. El objetivo del trabajo fue determinar la abundancia y distribución de elementos trazas en el agua superficial y subterránea en sectores naturales y antrópicamente modificados de la marisma del río Ajó.

Metodología

Las características geomorfológicas del humedal y la identificación de áreas naturales e hidrológicamente modificadas se determinaron a partir del análisis de imágenes satelitales procedentes del software Google Earth y relevamientos de campo.

En base a esta, se definió una red de monitoreo que abarca puntos de muestreo de agua superficial y subterránea, en zonas naturales y antrópicamente modificadas del humedal. Esta red de monitoreo incluyó puntos de muestreo en el río Ajó, canales de marea y freáticos (Fig. 1). Los freáticos fueron construidos con barreno manual a una profundidad de 3 m, entubados con caño de PVC de 2 pulgadas con filtro ranurado y prefiltro de grava silícea.

Los datos presentados en este trabajo corresponden a un muestreo efectuado en agosto de 2018, en el cual no se registraron eventos de mareas extraordinarias ni precipitaciones los 15 días precedentes. La extracción y preservación de las muestras fue efectuada según APHA (1998), midiéndose *in situ* la conductividad eléctrica y pH del agua con un equipo multiparámetro portátil. La determinación de elementos traza (As, Ba, Sr, Rb, Li, Fe, Cu, Zn, V, Ni) se realizó en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas mediante espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) con un límite de detección de 3 µg/L.

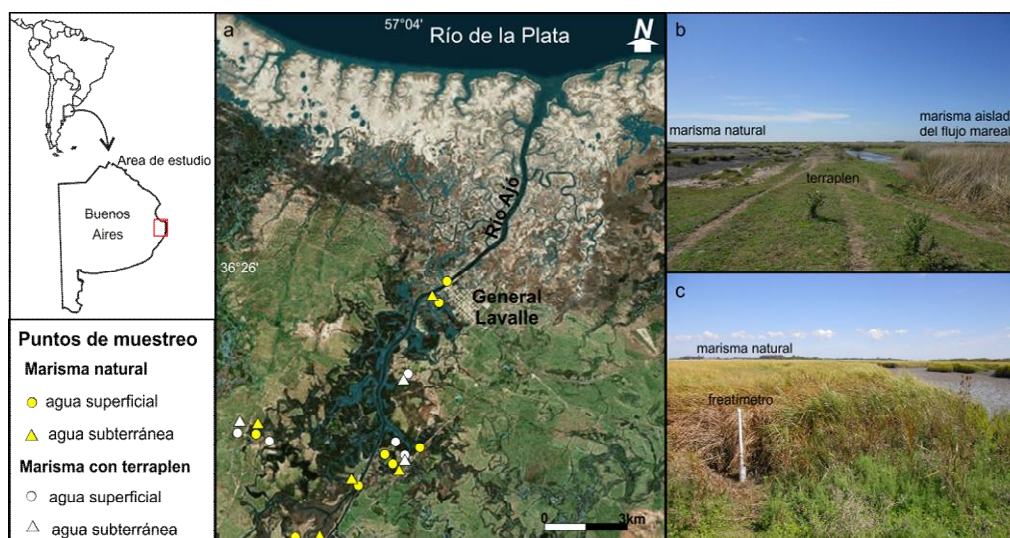


Figura 1. a: Ubicación del área de estudio y puntos de muestreo, b y c: fotografías del área de marisma.

Resultados

Para analizar los datos, las muestras se agruparon en aquellas procedentes del río Ajó y superficiales y de aguas subterráneas de sectores de marisma natural y de marisma antrópicamente modificada. En base a este agrupamiento puede observarse que existen diferencias tanto en los parámetros fisicoquímicos medidos en campo como en el contenido de elementos traza (Fig. 2). Las muestras del río Ajó registraron valores de conductividad eléctrica bajos (inferiores a 4.130 µS/cm) y pH levemente alcalinos (Fig. 2 a y b). Se caracterizan por presentar bajos contenidos en elementos traza en comparación con las muestras de agua superficial y subterránea correspondientes tanto a zonas naturales como modificadas por terraplenes de la marisma (Fig. 2 c - l). En los sectores de marisma natural el agua superficial de los canales de marea y la subterránea presentan conductividades eléctricas similares, siendo el pH del agua subterránea levemente más ácido que el del agua superficial (Fig. 2 a y b). Los contenidos de elementos traza son también similares a excepción del Zn el cual es mayor en el agua subterránea (Fig. 2 c - l).

Por su parte, el agua superficial y subterránea de las áreas de marisma modificadas antrópicamente por la realización de terraplenes de contención del flujo mareal registra grandes diferencias tanto en los parámetros fisicoquímicos medidos en campo como en el contenido de elementos traza. En estos sectores el agua superficial tiene valores de conductividades

eléctricas entre 1.370 y 19.200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, registrándose aquí las mayores variaciones de pH (Fig. 2 a y b). Los contenidos medios de elementos traza son semejantes a los de los sectores de marisma natural variando, aunque no considerablemente, los valores máximos y mínimos registrados (Fig. 2 c y l). El agua subterránea de los sectores de marisma modificada es la que presenta mayores conductividades eléctricas (entre 7.860 y 27.700 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y valores de pH más bajos (entre 6,98 y 7,31) (Fig. 2 a y b). A excepción de Ba y Zn donde el contenido es similar o inferior respectivamente al del resto de los ambientes estudiados, la concentración de los demás elementos traza analizados es considerablemente mayor (Fig. 2 c y l), registrándose aquí también las mayores variaciones.

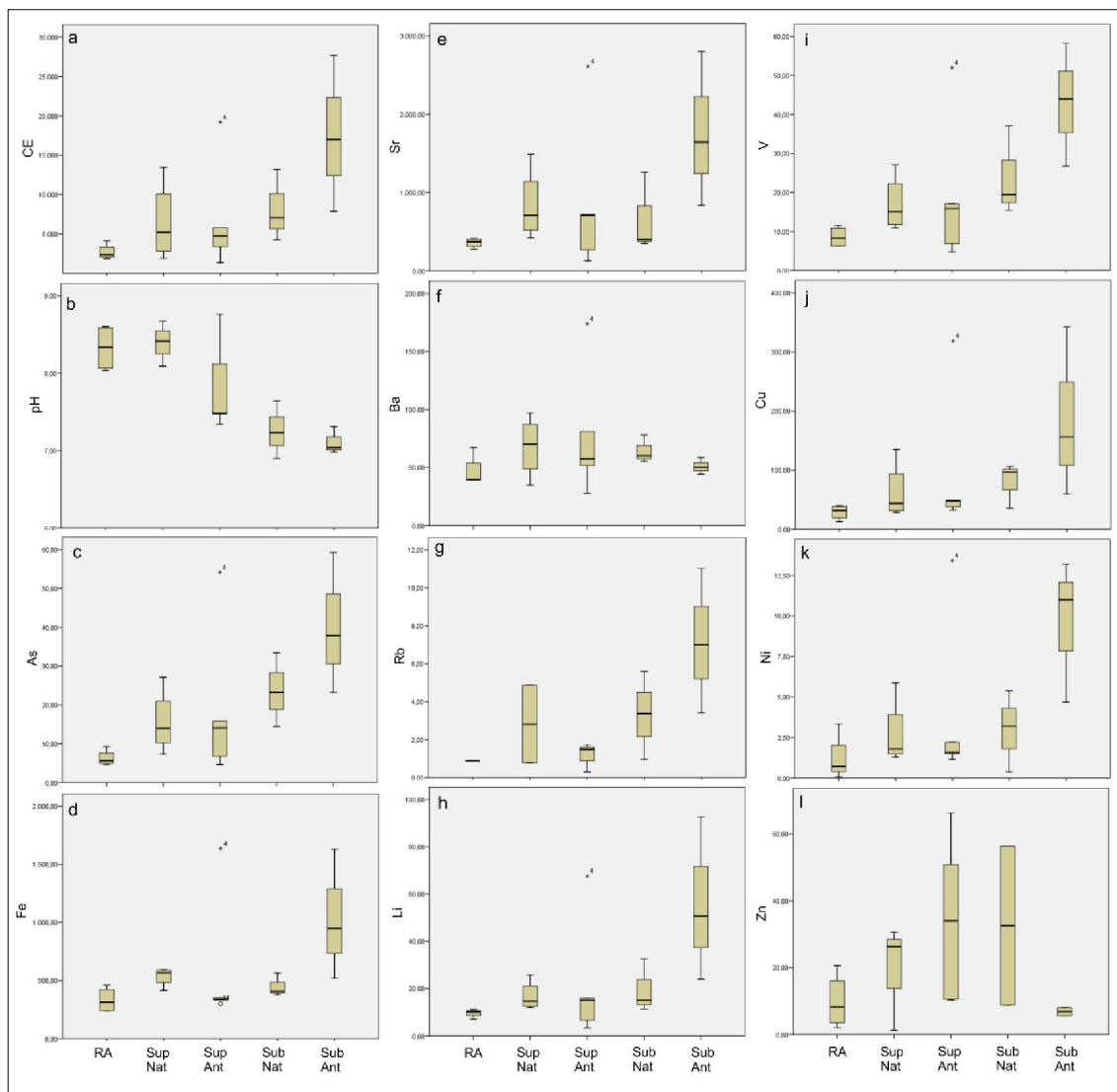


Figura 2. Diagramas de cajas y bigotes. Los valores de conductividad eléctrica (CE) del agua se indican en $\mu\text{S}/\text{cm}$ y los de los elementos traza en $\mu\text{g}/\text{L}$. RA: Río Ajó, SupNat: superficial natural, SupAnt: superficial antrópicamente modificada, SubNat: subterránea natural, SubAnt: subterránea antrópicamente modificada

Discusión

Los resultados obtenidos evidencian que existen diferencias en los parámetros fisicoquímicos y contenidos de elementos traza en el agua superficial y subterránea de los distintos ambientes de la marisma estudiada. La marea que ingresa periódicamente por el río Ajó y canales de marea inunda la marisma infiltrándose en los sedimentos. Esta infiltración se ve favorecida por la presencia de madrigueras de cangrejo que genera macroporos en los sedimentos limo arcillosos de la marisma (Carol et al. 2011). Esta estrecha relación hidrodinámica que existe entre los canales de marea y el agua subterránea de la marisma natural es la que determina



que la química del agua superficial y subterránea sea muy similar. No obstante, en el agua superficial de los canales de marea, los procesos de evaporación (Carol et al. 2009) conducen a un leve aumento en el pH, contenido salino y elementos traza.

Estas características no se observan en el área de marisma modificada por terraplenes, donde el agua superficial es químicamente muy variable debido a que en estas zonas deprimidas de canales de marea puede acumularse tanto el agua de las lluvias como las del flujo mareal en aquellos sectores donde la pleamar extraordinaria sobrepasa los terraplenes. Aquí el agua superficial permanece acumulada sufriendo una fuerte evaporación que determina que en algunos sectores se formen precipitados salinos por evaporación total del agua mareal (Carol et al. 2016). Estos precipitados salinos son disueltos por la lluvia o la siguiente pleamar extraordinaria conduciendo a que el agua que infiltra tenga elevada salinidad (Carol y Alvarez 2016), siendo este el proceso responsable de los altos valores en conductividad eléctrica y contenido de elementos trazas registrados en el agua subterránea de la marisma modificada. Los menores valores de pH registrados en el agua subterránea de la marisma darían indicios de que al momento del muestreo la disolución e infiltración del agua de lluvia ocurrió por dominancia respecto de la infiltración de agua mareal la cual presenta mayor pH. Por último, esta concentración por evaporación y disolución de sales no es registrada en los contenidos de Zn, cuya disminución podría deberse a que tienda por preferencia respecto a los otros cationes traza a precipitarse o adsorberse en los sedimentos, o a ser adsorbido como nutriente por las plantas (Apelo y Postma, 2005).

Conclusiones

Las modificaciones hidrológicas introducidas en el área de marisma del río Ajó producto del terraplenado que aísla sectores de este humedal de la inundación periódica del flujo mareal conducen a cambios en los contenidos de elementos traza principalmente en el agua subterránea. Estos cambios que ocurren tanto en el funcionamiento hidrodinámico como en la química del agua alteran las condiciones ambientales de la marisma, razón por la cual el estudio y monitoreo periódico de estos humedales resulta de vital importancia para la generación de pautas de preservación y gestión de las áreas naturales.

Referencias

- Apelo C. y Postma D.**, 2005 *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd edn. Balkema, Amsterdam.
- APHA (American Public Health Association)**, 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
- Carol, E., Kruse, E. y Mas Pla, J.** 2009. Hydrochemical and isotopic evidence of ground water salinization processes on the coastal plain of Samborombón Bay, Argentina. *Journal of Hydrology*, 365: 335-345.
- Carol, E., Kruse, E. y Pousa, J.**, 2011. Influence of the geologic and geomorphologic characteristics and of crab burrows on the interrelation between surface water and groundwater in an estuarine coastal wetland. *Journal of Hydrology*, 403: 234 – 241.
- Carol, E. y Alvarez, M.**, 2016. Processes regulating groundwater chloride content in marshes under different environmental conditions: a comparative case study in Peninsula Valdés and Samborombón Bay, Argentina. *Continental Shelf Research* 115, 33 – 43.
- Carol, E., Alvarez, M. y Borzi, G.**, 2016. Assessment of factors enabling halite formation in a marsh in a humid temperate climate (Ajó Marsh, Argentina). *Mar. Pollut. Bull.* 106, 323–328.
- Kerr, S. C., Shafer, M. M., Overdier, J. y Armstrong, D. E.**, 2008. Hydrologic and biogeochemical controls on trace element export from northern Wisconsin wetlands. *Biogeochemistry*, 89, 273-294.
- Mitsch, W., y Gosselink, J.**, 2000. *Wetlands*. John Wiley & Sons. Inc., New York, New York.
- Odum, E. P.**, 1978. The value of wetlands: a hierarchical approach. PEJRC a. JEC Gresson (ed.) *Wetland Functions and Values: the State of Our Understanding*. American Water Resources Association.
- Richardson, C., Reiss, P., Hussain, N.A., Alwash, A. y Pool, D.**, 2005. The restoration potential of the Mesopotamian marshes of Iraq. *Science* 307, 1307.



CONTENIDO DE Fe EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DE LA RESERVA NATURAL DE VIDA SILVESTRE SAN BERNARDO- LOS ÑANDÚCES, BUENOS AIRES

Fe CONTENT IN GROUNDWATER WITHIN THE SAN BERNARDO - LOS ÑANDÚCES WILDLIFE RESERVE, BUENOS AIRES

Galliari, María Julieta¹; Canafoglia, María Elena²; Villalba, Esteban³; Álvarez, María del Pilar⁴
Carol, Eleonora Silvina³; Botto, Irma Lía⁵;

¹CEQUINOR (CONICET-UNLP), ²CEQUINOR (UNLP), ³CIG (CONICET-UNLP) ⁴IPEEC (CONICET), ⁵CEQUINOR (CONICET)

mjulietagalliari@fcnym.unlp.edu.ar

Resumen

Elevadas concentraciones de hierro en el agua de consumo constituye una problemática en las zonas rurales donde sus pobladores se abastecen directamente desde pozos domiciliarios. El objetivo del trabajo es evaluar los contenidos de Fe en aguas subterráneas en relación a la presencia de minerales portadores de este elemento en depósitos arenosos que sustentan el acuífero en la Reserva Natural de Vida Silvestre San Bernardo- Los Ñandúces. Se estableció una red de monitoreo de agua subterránea somera donde se midió in situ el pH, conductividad eléctrica y se extrajeron muestras para determinar el contenido de Fe. Asimismo se analizaron los minerales de los depósitos arenosos que contienen al acuífero. Los resultados, si bien son preliminares, indican que los elevados contenidos de hierro se asocian principalmente a la disolución de granos de arenas compuestos por óxidos de hierro los cuales en sectores constituyen un porcentaje importante de la matriz del acuífero.

Palabras clave: interacción agua-sedimento, óxidos de hierro, acuífero medanoso.

Introducción

La Reserva Natural de Vida Silvestre San Bernardo-Los Ñandúces, se ubica en el Partido de General Lavalle, Buenos Aires (Fig. 1). La misma se asienta en ambientes de antiguas llanuras costeras y marismas (Parker G., 1979) sobre los cuales se desarrollan depósitos arenosos. Estos depósitos están compuestos hacia el oeste por mantos arenosos y hacia el este por barras arenosas y barras con dunas separadas por bajos anegables. En las áreas de antiguas llanuras costeras existe una dominancia de agua subterránea salina (Carol et al., 2008), mientras que en los depósitos arenosos se alojan lentes de agua dulce las cuales constituyen la única fuente de agua utilizada para abastecimiento de pequeños parajes rurales. En esta zona, si bien la densidad poblacional es baja, las problemáticas de abastecimiento de agua dulce son importantes en el sustento de la población rural que vive dentro del área de Reserva Natural. Estudios en relación al contenido de iones mayoritarios han sido desarrollados para el área (Galliari et al., 2018), no obstante son aún escasos los datos sobre el contenido de elementos traza que puedan limitar la potabilidad.

El objetivo del trabajo es evaluar los contenidos de Fe en el agua subterránea en relación a la presencia de minerales portadores de este elemento en depósitos arenosos que sustentan el acuífero en el área de Reserva Natural de Vida Silvestre San Bernardo- Los Ñandúces.

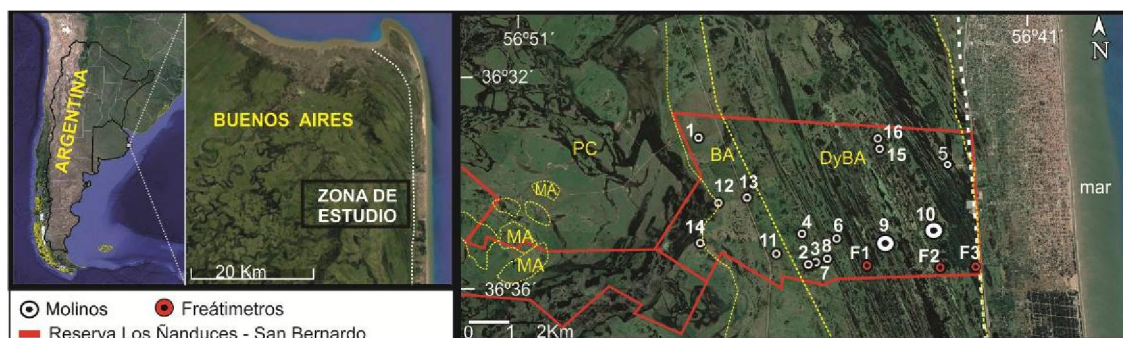


Figura 1. Área de estudio. En línea cortada blanca se indica el límite del partido de La Costa y en línea cortada amarilla las unidades geomorfológicas donde DyBA es dunas y bajos anegables, BA es barra arenosa, PC es planicie costera y MA mantos arenosos.

Materiales y Métodos

El área de estudio cuenta con una red de monitoreo de agua subterránea que abarca 16 molinos y 3 freáticos someros de 5 metros de profundidad. Los datos presentados en este trabajo corresponden a un muestreo realizado en diciembre de 2017. Durante el muestreo se midió in situ el pH y conductividad eléctrica del agua con un equipo multiparamétrico. En laboratorio, se determinó el contenido de hierro según métodos estandarizados (APHA, 1998) por medio del método de espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) con un límite de detección de 0,0003 mg/L. Los datos obtenidos se valoraron en relación a los límites establecidos por el Código Alimentario Argentino (CAA, 2012), el cual indica que la concentración límites para el Fe es de 0,3 mg/L. De superar estos valores, el agua puede verse seriamente afectada en sus propiedades, adquiriendo un sabor metálico, tiñendo accesorios de plomería, ropa, etc siendo, perjudicial para la salud.

En cuanto a las fases sólidas, se estudiaron los sedimentos arenosos extraídos durante la realización de los freáticos, los cuales se secaron en estufa a 80°C para su posterior análisis granulométrico. La mineralogía de los mismos se estudió mediante la observación con lupa binocular, microscopio petrográfico, análisis por Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido Ambiental con detector de dispersión de energía de Rx (ESEM- EDS) y Espectroscopia Infrarroja (FTIR). Asimismo, se estudiaron los precipitados formados en las cañerías de los pozos de extracción de agua subterránea.

Resultados

Las mediciones efectuadas en campo indican que en el agua subterránea el pH varía entre 7,1 y 8,0 y la conductividad eléctrica entre 0,35 y 5,77 mS/cm (Tabla 1). Por su parte, el contenido en hierro lo hace entre 0,65 a 12,31 mg/L, valores que indican que el total de las muestras se encuentran por encima del límite de potabilidad (0,3 mg/L) establecido por el CAA (2012).

Los sedimentos arenosos extraídos durante la construcción de los freáticos se corresponden a arenas medias a finas, retenidas en N° malla ASTM 140 (rango de tamaño de 0,590-0,105mm), con intercalaciones de material calcáreo (bioclastos). En cuanto a las fases minerales determinadas por DRX permiten reconocer que los clastos de arena están compuestos por cuarzo, feldespato, plagioclasa, calcita y magnetita en distintas proporciones (Fig. 2 a).

Tabla 1. Valores de pH, conductividad y concentración de Fe en el agua subterránea de los ambientes arenosos

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
pH	7,4	7,4	7,3	8,0	7,2	7,5	7,3	7,6	7,3	7,3	7,3	7,4	7,3	7,6	7,3	7,1
CE	0,93	0,95	1,09	0,59	0,35	1,48	1,40	0,83	3,31	5,77	0,97	1,76	1,29	0,63	1,69	4,36
Fe	1,06	1,16	1,06	1,08	1,22	0,97	1,21	2,19	2,02	12,3	0,75	0,65	1,15	0,86	1,18	3,61

La observación en detalle de los granos de arena en corte delgado por microscopio petrográfico, permite reconocer que los granos de cuarzo se presentan de manera límpida y no alterada, mientras que los de feldespatos, anfíboles y piroxenos están alterados, caracterizándose los dos últimos por presentar venillas de óxidos de hierro asociadas a la alteración. Asimismo en las fotografías se observa que la mayoría de las superficies de los granos presentan un borde fino (coloración pardo-rojizo de óxidos de hierro) (Fig. 2 b y c).

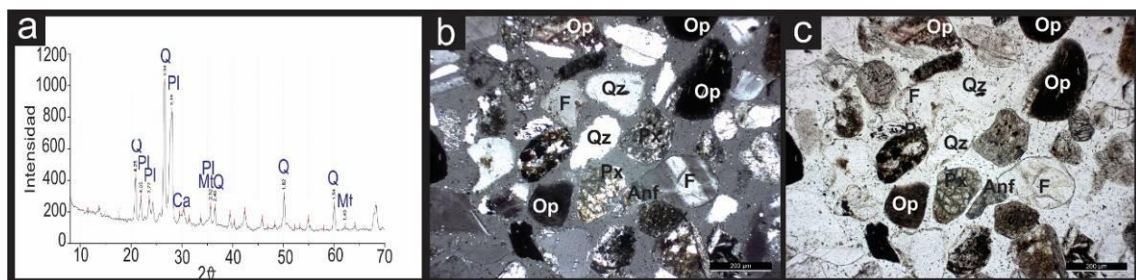


Figura 2. (a) Difracción de Rayos X. Q: cuarzo; Pl: plagioclasa; Ca: calcita; Mt: magnetita. (b y c) Fotografía de corte a grano suelto en Microscopio Petrográfico. Donde b significa medido con nicols cruzados y c sin analizador. Minerales: Op: opacos; Qz: cuarzo; F: feldespato; Px: piroxenos y Anf: anfíboles.

Particularmente en dos de los puntos muestreados (9 y 10), se registraron en la superficie del suelo, donde se localizan los molinos, precipitados asociados a la extracción de agua en los mismos. En el análisis del precipitado natural del molino 10 se observaron dos fases distinguibles a simple vista por su coloración, una clara y sobre ésta una rojiza, las cuales fueron separadas bajo lupa binocular. A partir de DRX se determinó la presencia carbonatos en fase clara y en la fase rojiza se registró una señal baja, indicando la presencia de sólidos amorfos. Los estudios de EDS (Fig. 3) para la fase clara establece la presencia de altos contenidos en carbonato de calcio a diferencia de la fase rojiza que arroja altos valores en hierro, acompañado de sílice y carbonato de calcio. Por su parte, en el análisis de FTIR de la fase clara se registra una fuerte banda en la zona de $1400-1500\text{ cm}^{-1}$, una de mediana intensidad entre $900-870\text{ cm}^{-1}$ y una débil en $760-710\text{ cm}^{-1}$, que se corresponden a la presencia del ión carbonato. Los estiramientos anti simétricos (ν_3) se localizan en 1406 cm^{-1} , en la zona intermedia y baja se corresponden a vibraciones del carbonato fuera del plano en 871 cm^{-1} y dentro del plano en 713 cm^{-1} . Con respecto a la fase rojiza se observan estos picos con menor intensidad correspondientes a carbonatos y presencia de grupos OH^- en la zona alta del espectro (3400 cm^{-1}).

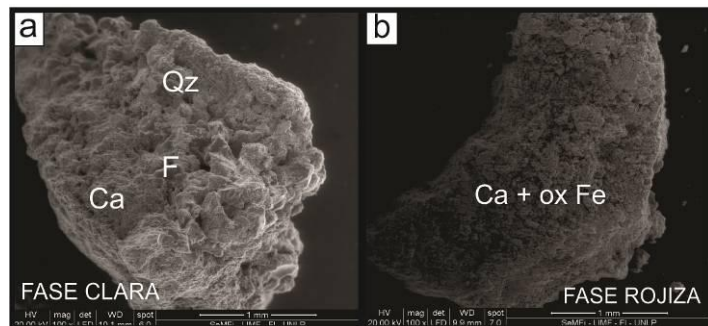


Figura 3. Micrografía de precipitado extraído del molino 10. a) Fase clara y b) Fase rojiza



Discusión y Conclusiones

Los contenidos de Fe resultan ser una limitante en el agua de consumo registrándose en todas las muestras valores por encima del límite establecido por el CAA. Las concentraciones de hierro en el agua subterránea estarían asociadas a la disolución de óxidos de hierro (magnetita) que componen los granos de arena de los mantos y barras arenosas que contienen a las lentes de agua dulce.

La presencia de precipitados de óxidos amorfos de Fe en las cañerías estaría evidenciando que en el agua subterránea el hierro se encuentra soluble como Fe^{+2} en condiciones reductoras, mientras que al bombearse y llevar a superficie se oxigena ocasionando la precipitación de dichos óxidos. La presencia de carbonato asociada a estos precipitados se ve favorecida por la elevada dureza que el agua subterránea registra en la zona (Galliari et al., 2018).

Los resultados obtenidos en este trabajo, si bien son preliminares, permiten contribuir al entendimiento de los procesos hidrogeoquímicos que regulan las concentraciones de Fe en el agua subterránea de este sector.

Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento al propietario de la Reserva Natural Vida Silvestre Estancia San Bernardo-Los Ñandúces, Sr. Pablo Názar y al Médico Veterinario Mc Loughlin José Patricio.

Bibliografía

- APHA (American Public Health Association)**, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC..
- Carol, E., Kruse, E., Pousa, J.**, 2008. Environmental hydrogeology of the southern sector of the Samborombon Bay wetland, Argentina. *Environmental Geology*, 54(1), 95-102.
- Código Alimentario Argentino**, 2012. Ley 18.284, Capítulo XII, Bebidas Alcohólicas: bebidas hídricas, agua y agua gasificada
- Galliari, M., Carol, E., Álvarez, M.**, 2018. Geoformas arenosas litorales del este bonaerense como condicionantes de la química del agua subterránea. Séptimo Congreso Argentino de Cuaternario y Geomorfología 2018.
- Parker, G.**, 1979. Geología de la planicie costera entre Pinamar y Mar de Ajó, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 34(3), 167-183.



HIDROQUIMICA DEL AGUA SUPERFICIAL Y SUBTERRÁNEA DE LOS ALREDEDORES DE LAS LAGUNAS CARRI LAUFQUEN

SURFACE AND GROUNDWATER HYDROCHEMISTRY OF THE SURROUNDINGS OF THE LAGUNAS CARRI LAUFQUEN

Pasquale Pérez, María Paz¹; Carol, Eleonora²; Álvarez, María del Pilar³; Eymard, Inés⁴; Bilmes, Andrés⁵; Ariztegui, Daniel⁴

¹Universidad Nacional de La Plata, ²Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET-UNLP), Instituto Patagónico para el Estudio de los Ecosistemas Continentales (IPEEC - CONICET), ⁴Department of Earth Sciences, University of Geneva, Switzerland, ⁵Instituto Patagónico de Geología y Paleontología (IPGP-CONICET).

maripaz_950@hotmail.com

Resumen

En el centro sur de la Provincia de Río Negro desarrollada bajo un clima árido, se encuentra la cuenca endorreica de las lagunas Carri Laufquen Chica y Grande. El objetivo de este trabajo es efectuar una caracterización química del agua superficial y subterránea en los alrededores de dichas lagunas. Para ello se realizó en marzo de 2018 un monitoreo de aguas que comprendió puntos de toma de muestras de agua superficial procedentes de la laguna Carri Laufquen Chica y el arroyo Maquinchao y subterráneas de freáticos, molinos de estancias y mallines. En todos los puntos se determinó in situ con un equipo multiparamétrico el pH y conductividad eléctrica del agua y se extrajeron muestras para la determinación en laboratorio del contenido de iones mayoritarios. Los resultados obtenidos evidenciaron que existen cambios espaciales en las facies químicas y salinidad del agua asociadas principalmente a las variaciones geológico-geomorfológicas.

Palabras clave: ambientes áridos, facies hidroquímicas, cuencas endorreicas, Patagonia.

Introducción

Las lagunas Carri Laufquen Grande y Carri Laufquen Chica se ubican en la provincia de Río Negro, Argentina, entre los paralelos 41°00'00" y 41°14'30" Sur y meridianos 69°12'30" y 69°35'20" Oeste (Fig. 1). El clima de la zona es árido, con una media anual de precipitaciones de 205 mm entre los años 1981-2010, donde la máxima precipitación anual fue de 371 mm y la mínima de 54 mm. Las temperaturas medias mensuales no superan los 18°C de máxima en los meses más cálidos y 0,5°C de mínima en los más fríos (Alvarez et al., 2018).

La geología comprende formaciones volcánicas y sedimentarias, principalmente vinculadas con depósitos fluviales y lacustres, depositadas entre el Triásico y la actualidad. Asociada a las vulcanitas del Basalto Carri Laufquen (Oligoceno tardío – Mioceno temprano), se encuentra la meseta de nombre homónimo, que bordea la parte occidental de las dos lagunas. Al este de las mismas se encuentran antiguas líneas de costa, constituidas por depósitos de acreción lagunares de edad Pleistoceno – Holoceno (González et al., 1999).

La mayoría de los arroyos que alcanzan a las lagunas son de carácter efímero, transportando agua principalmente en épocas de tormenta. El arroyo Maquinchao le aporta aguas tanto a la laguna Carri Laufquen Chica como a la Carri Laufquen Grande, sirviendo además como conector entre ambas. Este arroyo presenta dos tramos con comportamientos muy diferentes: el inferior, que conecta a las lagunas, se encuentra seco, salvo en los sectores con "bolsones" permanentes; y el tramo superior, ubicado aguas arriba de la laguna Carri Laufquen Chica, es de carácter transitorio, transportando agua de deshielo cuando las nevadas son importantes.

El objetivo del trabajo fue realizar una caracterización química en relación al contenido de iones mayoritarios del agua superficial y subterránea en los alrededores de las lagunas Carri Laufquen Chica y Grande.

Materiales y métodos

En marzo de 2018 se realizó una campaña donde se midieron propiedades fisicoquímicas, in situ, y extrajeron muestras de agua superficial y subterránea de 22 puntos de monitoreo. Las muestras de agua superficial proceden de la laguna Carri Laufquen Chica y el arroyo Maquinchao y las subterráneas de freáticos, molinos de estancias y mallines.

El pH y la conductividad eléctrica del agua se midieron con un equipo portátil (Lutron® WA-2017SD). Las determinaciones químicas se efectuaron en el Laboratorio de suelos de ecosistemas Patagónicos del Instituto Patagónico para el Estudio de los ecosistemas continentales y en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas, mediante métodos estandarizados (APHA, 1998). Calcio (Ca^{+2}), magnesio (Mg^{+2}), cloruro (Cl^-), carbonato (CO_3^{-2}) y bicarbonato (HCO_3^-) se determinaron por titulación; sodio (Na^+) y potasio (K^+) mediante fotometría de llama, y sulfato (SO_4^{-2}) y nitrato (NO_3^-) por espectrofotometría UV-Visible.

Los datos químicos fueron procesados utilizando el software Diagrammes (Simler, 2009) con el cual se graficaron los diagramas de Stiff. Esta información fue volcada en un sistema de información geográfica (ArcMap 10.2.2) con el fin de analizar espacialmente la variabilidad química del agua.

Resultados

El mapa de distribución de los gráficos Stiff (Fig. 1) muestra que existen variaciones tanto en las facies químicas como en las concentraciones iónicas. La Laguna Carri Laufquen Chica presenta agua bicarbonatada sódica con una conductividad eléctrica de 1175 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y un pH de 9,13. Por su parte, el agua subterránea en las inmediaciones de la laguna hacia el tramo aguas arriba del arroyo Maquinchao, registró conductividades eléctricas entre 837 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 1610 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y valores de pH entre 8,07 y 8,83. En esta zona, las facies químicas varían, siendo de tipo bicarbonatadas sódicas al sudeste de la laguna (CLE1) y sulfatadas sódicas al sur de esta (CLE6).

El agua del arroyo Maquinchao en el tramo que conecta a las dos lagunas, presenta valores de conductividad eléctrica entre 1152 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 1240 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y pH entre 7,82 y 8,33, con facies predominantemente bicarbonatadas sódicas. Por su parte el agua subterránea en las proximidades del arroyo presentan conductividades entre 949 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 1262 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con valores de pH entre 7,32 y 8,1. Estas muestras también son principalmente bicarbonatadas sódicas observándose en algunos casos una leve tendencia hacia sulfatadas (CLA7P). La similitud en la química del agua superficial y subterránea estaría evidenciando la interacción que existe entre el flujo de agua subterránea y el del arroyo tal como fue descriptos en estudios hidrodinámicos (Alvarez et al., 2017).

Para la Laguna Carri Laufquen Grande, no pudieron ser colectadas muestras ya que al momento del muestreo estaba seca. Las muestras de agua subterránea cercanas a esta presentan conductividades eléctricas entre 1333 y 2770 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con valores de pH entre 8,47 y 8,78. En el pozo cercano a la laguna, el agua es bicarbonatada sódica, mientras que la muestra más alejada tiende a ser clorurada sódica. La tendencia a clorurada sódica estaría asociada a la presencia de sales evaporíticas de tipo halita que se forman en superficie cuando la laguna está seca y que pueden disolverse con el agua de lluvia incorporando iones al agua subterránea.

En la parte norte de la Laguna Carri Laufquen Grande limitando el área de meseta y en las áreas de sedimentos relacionados a antiguas líneas de costa de la laguna, el agua subterránea tiene valores de conductividad eléctrica que varían entre 1483 y 1919 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y de pH entre 7,56 y 7,94. En la zona de la meseta, la facies química es clorurada sódica, mientras que en las antiguas líneas de costa, la facies química es clorurada/sulfatada sódica.

Por último, los mallines que se desarrollan en las laderas de la meseta Carri Laufquen, registran diferencias espaciales en el tipo de agua y salinidad. Los mallines del sector norte tienen facies principalmente sulfatadas sódicas con conductividades eléctricas entre 919 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 1051 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y pH entre 7,83 y 8,32. En la ladera sur, entre las dos lagunas, el agua de los

mallines tienen conductividades más bajas, entre 469 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 529 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con valores de pH entre 7,93 y 7,99 y facies de tipo bicarbonatada sódica. Estos bajos valores de salinidad podrían asociarse a una rápida infiltración del agua de lluvia o deshielo en las fracturas de los basaltos con cortos trayectos en el flujo subterráneo minimizando la adquisición de sales por la interacción con las rocas.

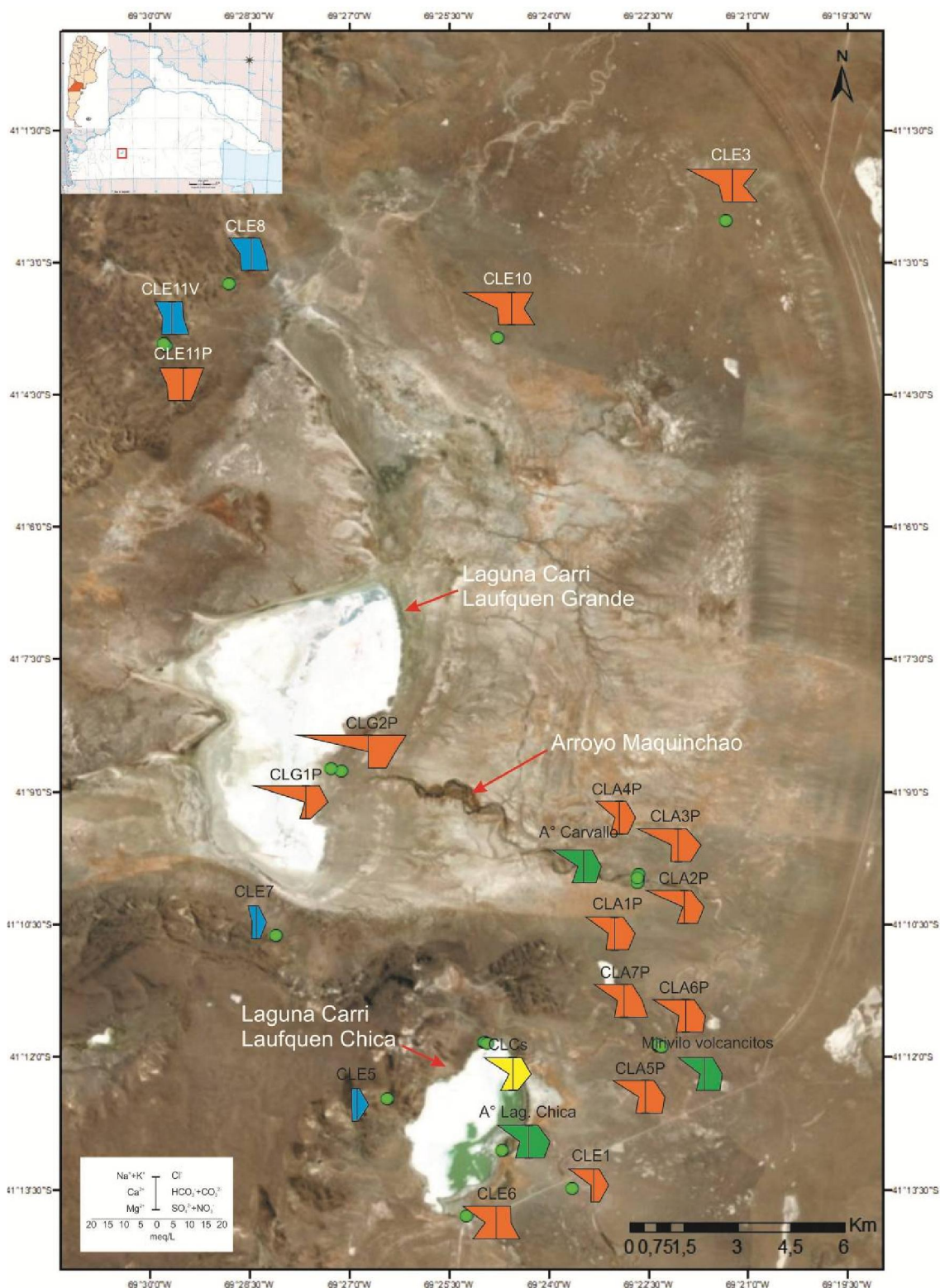


Figura 1. Ubicación del área de estudio. Facies de agua a partir de diagramas de Stiff. Los colores de los diagramas corresponden a la procedencia del agua muestreada: Amarillo: laguna Carri Laufquen, Verde: arroyo Maquinchao; Naranja: agua subterránea de freáticos y molinos; Azul: mallines



Conclusiones

Los resultados obtenidos evidenciaron que existen cambios espaciales en las facies químicas y salinidad del agua superficial y subterránea en los distintos ambientes geológicos y geomorfológicos reconocidos en los alrededores de las lagunas Carri Laufquen Chica y Carri Laufquen Grande. Estos cambios en las facies ocurren principalmente en las proporciones aniónicas, mientras que en los cationes el Na^+ es en todos los casos el catión dominante. Dentro de los aniones en la mayoría de las muestras de agua superficial y subterránea el HCO_3^- es el que se encuentra en mayores proporciones, sin embargo existen variaciones hacia facies más cloruradas en el sector norte, y sulfatadas en el sector sur.

En relación a la salinidad, los mayores valores se asociaron a las muestras de agua subterránea en las adyacencias de la laguna Carri Laufquen Grande la cual se encontraba seca y con presencia de sales evaporíticas en superficie al momento del muestreo. Por otro lado las muestras de agua menos salinas se relacionan a los mallines que se desarrollan en las laderas de las mesetas basálticas, en particular en el sector de mesetas que se desarrolla entre las dos lagunas.

Bibliografía

- Alvarez M, Carol E., Eymard I., Bilmes A. y Ariztegui D.,** 2018. El agua subterránea como factor fundamental para el desarrollo de estromatolitos de agua dulce en la Patagonia Extra andina. XIV Congreso Latinoamericano de Hidrogeología, X Congreso Argentino de Hidrogeología. Hidrogeología Regional II, 133-140.
- APHA (American Public Health Association),** 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
- González, P., Coluccia, A. y Franchi, M.,** 1999. Geología y Recursos Minerales de la Hoja 4169-III 'Ingeniero Jacobacci' (Provincia de Río Negro). Escala: 1:250.000. Servicio Geológico Minero Argentino. Subsecretaría de Minería de la Nación. Boletín N8 311. Buenos Aires.
- Simler, R.,** 2009. Diagrammes: Logiciel d'hydrochimie multilangage en distribution libre. Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon. Versión 6.59.



IDENTIFICACIÓN DE PROCESOS GEOQUÍMICOS EN LA PLANICIE COSTERA DEL RÍO DE LA PLATA MEDIO

IDENTIFICATION OF GEOCHEMICAL PROCESSES IN THE MIDDLE RIO DE LA PLATA COASTAL PLAIN

Melo, Marisol¹; Carol, Eleonora²

¹Instituto en Investigación en Paleobiología y Geología, Universidad Nacional de Río Negro. General Roca, ²Centro de Investigaciones Geológicas, CONICET, Universidad Nacional de La Plata. La Plata.

mmelo@unrn.edu.ar

Resumen

El objetivo del trabajo es determinar los principales procesos geoquímicos que regulan la calidad del agua en un sector de planicie costera del Río de la Plata medio. Para ello se estableció una red de monitoreo que involucra puntos de muestreo de agua superficial y subterránea. En relación al contenido en isótopos ambientales, para el caso del agua subterránea, en todas las muestras el agua de lluvia infiltra sin previa evaporación y recarga al agua subterránea somera. Las muestras de agua superficial presentan porcentajes de evaporación menores al 10%. Los procesos de disolución de carbonato, yeso y halita se evidencian en las muestras de agua subterránea del subambiente de planicie con cordones de conchilla y en el agua superficial. Los índices de saturación (IS) respecto al yeso y halita presentan valores subsaturados para todas las muestras. El IS con respecto a calcita muestra valores sobresaturados en la mayoría de las muestras de agua subterránea.

Palabras clave: relaciones isotópicas e iónicas, ambientes costeros, partido de Magdalena.

Introducción

Las planicies costeras representan ambientes geohidrológicos complejos donde la composición química del agua superficial y subterránea está influenciada por diversos factores naturales (Carol et al., 2009; Da Lio et al., 2015). La planicie costera del Río de la Plata medio, en el litoral del partido de Magdalena, representa una unidad geomorfológica localizada en el noreste y este de la provincia de Buenos Aires y que limita hacia el sudoeste con una llanura loessica. El área de estudio comprende el sector de planicie costera correspondiente a la cuenca baja de los arroyos Buñirigo y Juan Blanco. En este ámbito se reconocen distintos subambientes: antigua llanura intermareal, planicie con cordones de conchilla y marisma (Fig. 1). El objetivo del trabajo es determinar, a partir de relaciones isotópicas e iónicas, los principales procesos geoquímicos que regulan la calidad del agua en cada uno de estos subambientes. La evaluación de estos procesos, que ocurren por la interacción entre el agua superficial, el agua subterránea y el sedimento-suelo, es fundamental para establecer los factores que condicionan la calidad del agua en las distintas unidades geomorfológicas reconocidas en este sector de planicie costera.

Materiales y Métodos

Para el análisis de la hidroquímica del agua superficial y subterránea somera se confeccionó una red de monitoreo a partir de cuatro transectas, perpendiculares a la línea de costa, que involucran todos los subambientes de la planicie costera. Las transectas se establecieron en cuatro sitios: Establecimiento Juan Blanco, Unidad Penitenciaria N° 28, Estancia Villa Villabona y Reserva Natural y Cultural El Saladero (Fig. 1).

En cada transecta se efectuaron relevamientos de campo para el reconocimiento de los rasgos geomorfológicos, geológicos e hidrológicos y para la instalación de los puntos de la red de monitoreo de agua superficial y subterránea somera. Esta última, contempló tanto a perforaciones existentes como a pozos someros contruidos con un barreno manual. En todos los puntos de la red de monitoreo se tomaron, en el mes de abril de 2014, muestras de agua subterránea y superficial para el análisis en laboratorio del contenido de iones mayoritarios.

Sólo en algunos de estos sitios se muestreó para la determinación de isótopos de ^{18}O y ^2H . Las determinaciones químicas fueron realizadas por el Grupo de Estudios del Medio Ambiente (G.E.M.A SRL) de la ciudad de La Plata. El análisis de los isótopos de ^{18}O y ^2H se efectuó en el Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS) de la ciudad de Buenos Aires.

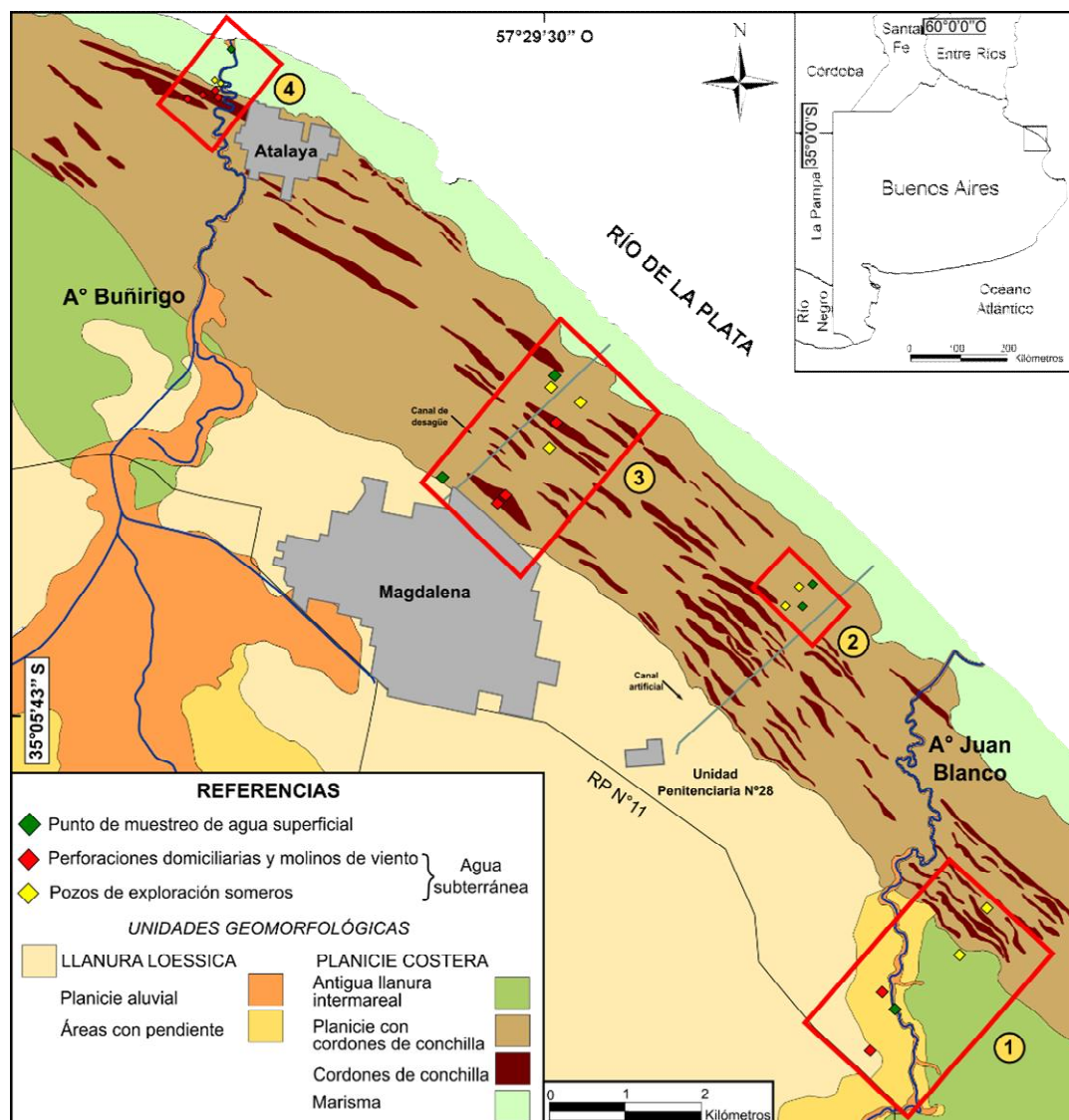
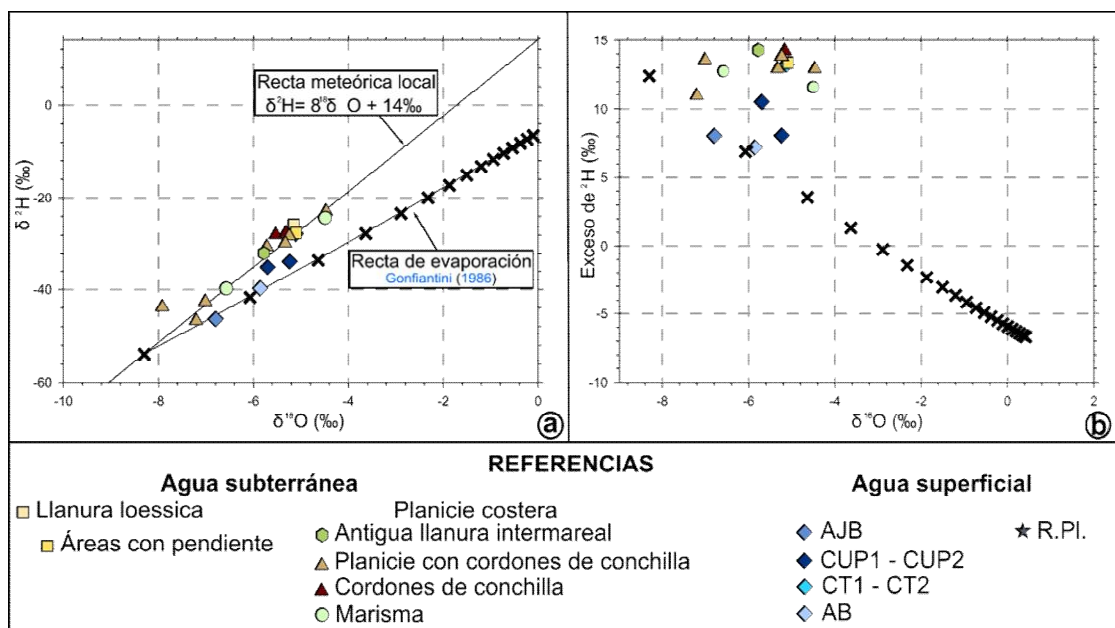


Figura 1. Mapa geomorfológico de ubicación del área de estudio. El recuadro rojo indica el área aproximada donde se ubica cada transecta estudiada y el número indica su nombre. (1) Establecimiento Juan Blanco. (2) Unidad Penitenciaria N° 28. (3) Estancia Villa Villabona. (4) Reserva Natural y Cultural El Saladero.

Resultados

En relación al contenido en isótopos ambientales se observan diferencias entre las muestras de agua subterránea y superficial. Para el caso del agua subterránea la totalidad de las muestras se ubican en torno a la recta meteórica local (Dapeña y Panarello, 2004; Fig. 2a). Esto indica que pese a las diferencias litológicas de las unidades geomorfológicas el agua de lluvia infiltra sin previa evaporación y recarga al agua subterránea somera. Este comportamiento también se aprecia en el gráfico de exceso de deuterio en función de $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 2b). Por su parte, las muestras de agua superficial se ubican en torno a la recta de evaporación estimada según Gonfiantini (1986). Dentro de las muestras analizadas se observa que la del arroyo Juan Blanco (AJB) presenta un porcentaje de evaporación menor al 5%, la del arroyo Buñirigo (AB) del 5% y las muestras CUP1 y CUP2 (canal artificial y cañada, respectivamente) cercano al 8% (Fig. 2a). Estos bajos porcentajes de evaporación también se reflejan en los valores de exceso de deuterio (Fig. 2b).



En la relación $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de HCO_3^- se observa que las muestras de agua subterránea y, en menor medida, las de agua superficial muestran un aumento en la concentración de HCO_3^- sin enriquecimiento isotópico (Fig. 3a). Esto indica que el agua de lluvia al infiltrar disuelve el carbonato presente en el sedimento en los subambientes de planicie con cordones de conchilla y antigua llanura intermareal. Los índices de saturación (IS) con respecto a calcita evidencian que la mayor parte de las muestras de agua subterránea presentan valores sobresaturados (Fig. 3b). Esto indica que, si las condiciones son favorables, el carbonato de calcio podría reprecipitarse (Carol y Kruse, 2016).

En la relación $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de SO_4^{2-} se aprecia que algunas muestras de agua subterránea, procedentes del subambiente de planicie con cordones de conchilla, tienen una tendencia al aumento en la concentración de SO_4^{2-} sin enriquecimiento isotópico lo cual evidencia procesos de disolución de yeso (Fig. 3c). Todas las muestras presentan valores de IS con respecto al yeso subsaturados; los valores más próximos a la saturación en yeso se registran en las muestras donde ocurren procesos de disolución de este mineral (Fig. 3d).

En la relación $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de Cl^- se observa que algunas muestras de agua subterránea, ubicadas en el subambiente de planicie con cordones de conchilla, exhiben una tendencia al aumento en la concentración de dicho anión sin enriquecimiento isotópico lo que manifiesta procesos de disolución de halita (Fig. 3e). En relación a los IS con respecto a halita se observa que todas las muestras tienen valores subsaturados (Fig. 3f). Las muestras donde ocurrirían estos procesos de disolución de halita registran los valores del IS menos negativos.

Conclusiones

El contenido isotópico del agua subterránea evidencia que el agua de la precipitación infiltra con muy poca evaporación, y recarga localmente al agua subterránea somera. El agua superficial se evapora, en bajos porcentajes, produciendo un leve enriquecimiento isotópico. Estos bajos porcentajes pueden deberse a que el muestreo se realizó en un mes de excesos hídricos. La disolución de carbonato, yeso y halita es un proceso que puede ocurrir, probablemente, durante la infiltración del agua de lluvia asociado a eventos de precipitaciones que se producen luego de periodos secos. La reprecipitación de carbonato de calcio tendría lugar, especialmente, en los periodos de déficit hídrico donde este mineral tiende a formar pequeñas concreciones carbonáticas.

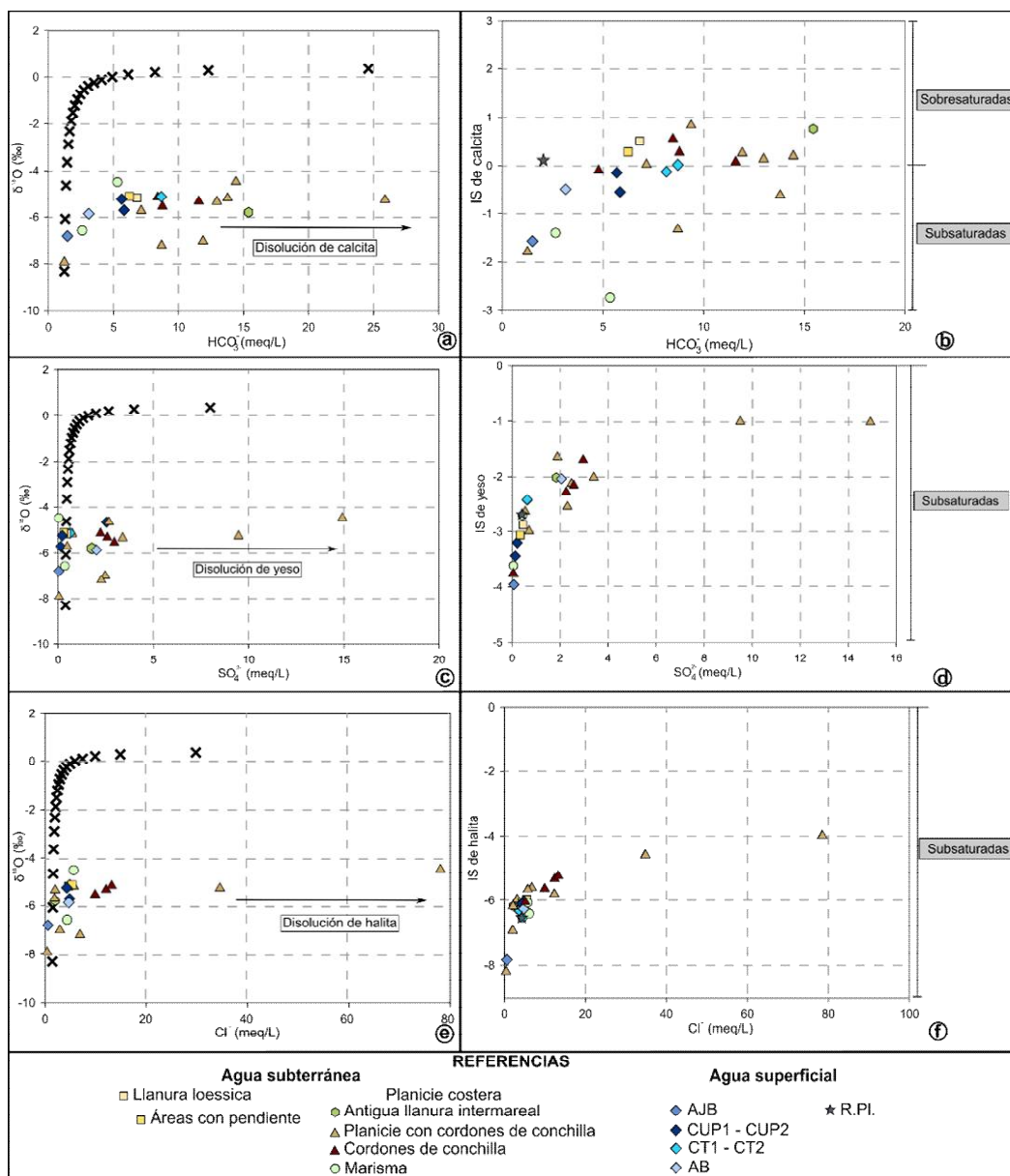


Figura 3. Relación, para las muestras de agua, de $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de (a) bicarbonato (c) sulfato (e) cloruro. IS de la calcita, yeso y halita para las muestras de agua con respecto al aumento de la concentración de (b) bicarbonato; (d) sulfato; (f) cloruro.

Bibliografía

- Da Lio, C., Carol, E., Kruse, E., Teatini, P., Tosi, L., 2015. Saltwater contamination in the managed low-lying farmland of the Venice coast, Italy: an assessment of vulnerability. *Science of the Total Environment*. 533: 356-369.
- Dapeña, C. y Panarello, H., 2004. Composición isotópica de la lluvia de Buenos Aires. Su importancia para el estudio de los sistemas hidrológicos pampeanos. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*. 4: 17-25.
- Gonfiantini, R., 1986. Environmental isotopes in lake studies. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, The Terrestrial Environment*. 2: 113-168.
- Carol, E., Kruse, E. y Mas-Pla, J., 2009. Hydrochemical and isotopical evidence of ground water salinization processes on the coastal plain of Samborombón Bay, Argentina. *Journal of Hydrology*. 365: 335-345.
- Carol, E. y Kruse, E., 2016. Hydrochemical variability associated with rainfall regime: a case study in the coastal wetland of the outer Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Earth Sciences*. 75, 907.



CONTENIDO DE FÓSFORO Y ESTADO DE EUTROFIZACIÓN EN SECTORES NATURALES Y MODIFICADOS DE LA MARISMA DE AJÓ

PHOSPHORUS CONTENT AND STATE OF EUTROPHICATION IN NATURAL AND MODIFIED SECTORS OF THE AJÓ MARSH

Acosta, Rosario¹; Tanjal, Carolina¹; Carol, Eleonora¹

¹Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET-UNLP), Facultad de Ciencias Naturales y Museo (UNLP).

rochiacosta@gmail.com

Resumen

En la marisma de Ajó se observan modificaciones hidrológicas debido al terraplenado de canales de marea, los cuales aíslan la marisma de los flujos mareales. Por esto, el objetivo del trabajo es evaluar si las modificaciones antrópicas inducen cambios en los contenidos de fósforo total y soluble en el agua superficial de la marisma. Se realizó un mapeo geomorfológico regional y uno de detalle sobre el que se estableció una red de monitoreo, en la que posteriormente se tomaron muestras de agua superficial para la determinación de este nutriente. Los resultados muestran que estas modificaciones provocan cambios en la salinidad, pH y contenido de nutrientes. En la marisma modificada las salinidades varían más, mientras que el fósforo total suele ser mayor en la marisma natural. El fósforo soluble, sin embargo, no marca diferencias entre las marismas. Por su parte el río Ajó presenta las menores concentraciones de fósforo.

Palabras clave: *nutrientes, humedales costeros, modificaciones antrópicas.*

Introducción

Las marismas son humedales costeros altamente productivos que brindan servicios ecosistémicos importantes, tales como la eliminación de nutrientes y depuración de aguas (Odum, 1978). Sin embargo, las modificaciones antrópicas que afectan a gran parte de las marismas en todo el mundo inducen cambios en el funcionamiento hidrológico que pueden afectar el ciclado de nutrientes. Principalmente, el aumento en la concentración de fósforo conlleva a procesos de eutrofización del humedal (Smith et al., 1999, Wigand, 2008). El enriquecimiento en nutrientes conlleva a un aumento de la producción primaria del sistema, y gran parte de la biomasa producida termina depositándose en el fondo por efecto de la gravedad. La acumulación de materia orgánica en el sedimento será aprovechada por organismos heterótrofos que la descomponen a costa del consumo de oxígeno disuelto en el agua, creando condiciones de anoxia en el fondo de la columna de agua. La generación de un ambiente anóxico favorece la actividad desnitrificadora y, por ende, disminuye la concentración del nitrógeno disuelto en el agua. A su vez, la ausencia de oxígeno produce acidificación del agua y de la superficie del sedimento, acción que favorece la generación de compuestos reducidos y el retorno al agua de sustancias acumuladas en el sedimento, como el fósforo (Serrano et al., 2006). Como consecuencia, la eutrofización termina produciendo una drástica alteración en la proporción de fósforo disponible, conduciendo a la degradación del humedal (Parsons et al., 2006, Ouyang 2012).

En el litoral de la Bahía de Samborombón en la provincia de Buenos Aires se desarrollan numerosas áreas de humedales costeros siendo el más extenso el de la marisma del río Ajó (Fig. 1). En esta marisma existen modificaciones hidrológicas asociadas al terraplenado de canales de marea que aíslan a sectores de la marisma del flujo mareal (Carol et al., 2014). El objetivo del trabajo es evaluar si las modificaciones antrópicas asociadas al terraplenado inducen cambios en el contenido de fósforo total y soluble en el agua superficial de marisma.

Materiales y Métodos

A partir del análisis de imágenes satelitales y de relevamientos de campo se determinaron las características geomorfológicas del humedal, así como también la identificación de áreas

naturales e hidrológicamente modificadas por terraplenes de la marisma. Se realizó un mapeo geomorfológico regional y posteriormente uno de detalle de la geomorfología y de las modificaciones antrópicas de cada sitio de estudio. Esta información fue volcada en un sistema de información geográfica mediante la utilización del software QGIS 2.14.

Se definió una red de monitoreo con puntos de muestreo de agua superficial en zonas naturales e hidrológicamente modificadas de la marisma. Los datos presentados en este trabajo corresponden a una campaña de muestreo efectuada en agosto de 2018 donde se midió *in situ* la conductividad eléctrica y pH del agua con un equipo multiparamétrico portátil y se extrajeron muestras de agua superficial de canales de marea y del río Ajó para su posterior análisis en laboratorio. Tanto la extracción como la preservación y análisis de las muestras fueron efectuadas según APHA (1998), determinándose en el laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas el contenido de fósforo soluble (PS) y total (PT).

Resultados

Se definieron cinco sitios de estudio en detalle (Fig. 1) en donde es posible observar sectores con marisma natural y otros en donde la misma se encuentra aislada del flujo mareal producto de las modificaciones antrópicas asociadas a terraplenes. En los sectores naturales la marea ingresa periódicamente inundando la marisma baja, mientras que la marisma alta es sólo inundada en las pleamares de sicigia y extraordinarias. En las zonas de marisma con terraplenes existen sitios en donde se acumula el agua de las precipitaciones (sectores modificados de los sitios 2 y 5) y en otros donde aparte puede acumularse agua mareal que sobrepasa en terraplén en las pleamares extraordinarias (sectores modificados de los sitios 3 y 4).

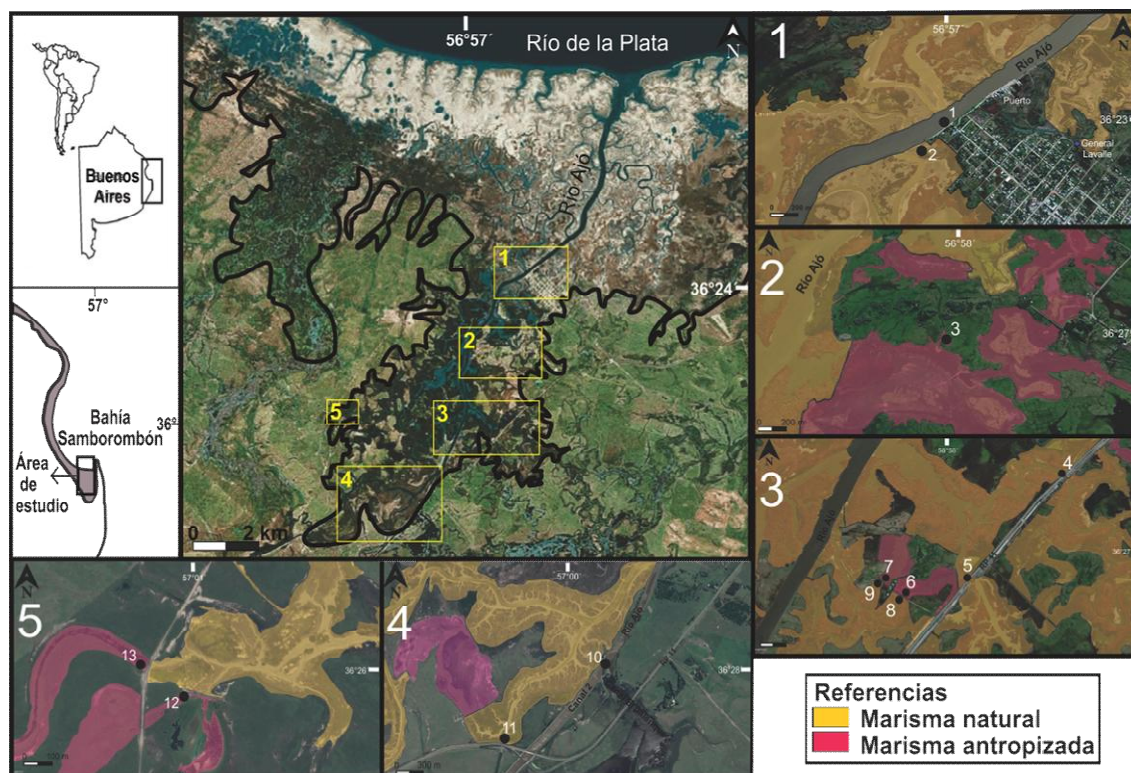


Figura 1. Ubicación de los sitios seleccionados para el muestreo y mapeo de las zonas naturales y terraplenadas de la marisma dentro de los mismos. En línea negra continua se indica el límite del área de marisma.

El análisis de los valores de conductividad eléctrica, pH, fósforo total y soluble para las muestras del río Ajó, superficiales de canales de marea (marisma natural) y sectores de acumulación de agua en canales terraplenados (marisma modificada) mediante diagramas de cajas y bigotes permite visualizar las variaciones que existen entre los valores máximos, mínimos, mediana y cuartiles de 15% y 74% (Fig. 2).

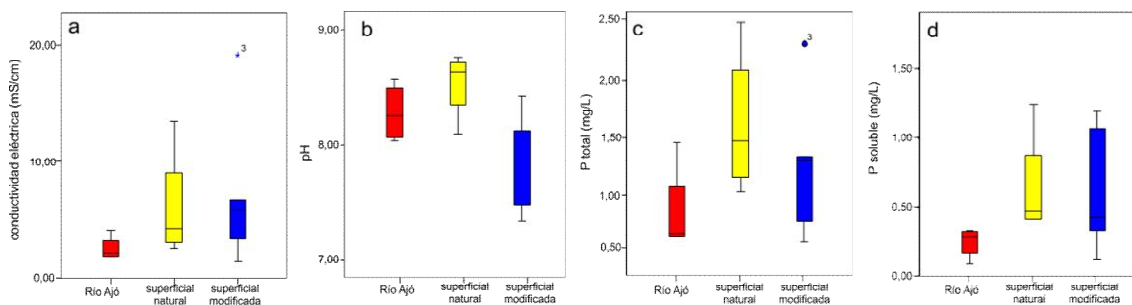


Figura 2. Diagramas de cajas y bigotes para los valores de conductividad eléctrica, pH, fósforo total y fósforo soluble.

Las muestras de agua superficial tomadas en el río Ajó (puntos 1, 4, 5 y 10) presentan valores de pH entre 8,03 y 8,57 y CE entre 1,86 y 4,13 mS/cm. El contenido de PS presenta valores cercanos a 0,3 mg/L, a excepción del punto 5, donde el mismo es de 0,085 mg/L. Respecto al PT, los valores en los puntos 4, 5 y 10 son poco variables con un valor medio de 0,6 mg/L, mientras que en el punto 1 el contenido se duplica (1,46 mg/L). Los otros puntos de monitoreo de agua superficial en la marisma natural (9, 8 y 11) presentan valores de pH más alcalinos (8,6-8,76) con CE que oscilan entre 2,52 y 4,74 mS/cm. En cuanto al contenido de nutrientes, la concentración de PS entre las muestras es poco variable (0,4 y 0,5 mg/L), no obstante, la de PT varía entre 1,04 y 2,5 mg/L. En lo que respecta a la marisma terraplenada, las muestras de agua superficial (puntos 3, 6, 7, 12 y 13) exhiben un comportamiento dispar en función de la ubicación dentro del área de estudio. Los puntos 6 y 7 muestran valores de pH alcalinos entre 8,12 y 8,42, CE entre 5,8 y 6,7 mS/cm y bajos contenidos tanto en PS como en PT. Los puntos 12 y 13 presentan un pH de 7,48, bajos valores de CE (1,37 y 3,39 mS/cm), contenidos de PS entre 0,12 y 1,06 mg/L y PT no superiores a 1,33 mg/L. A diferencia de los puntos de monitoreo anteriores, el punto 3 muestra una alta CE de 19,2 mS/cm, un pH de 7,34 y altas concentraciones de PS y PT (1,18 y 2,31, respectivamente).

Por otro lado, si se analizan los contenidos de fósforo total y soluble en las zonas activas de canales de marea y Río Ajó (Fig. 3a) y en las áreas de marisma terraplenadas (Fig. 3b), se observa que en ambos casos no existe relación entre la concentración de estos nutrientes y la distribución espacial de las muestras.

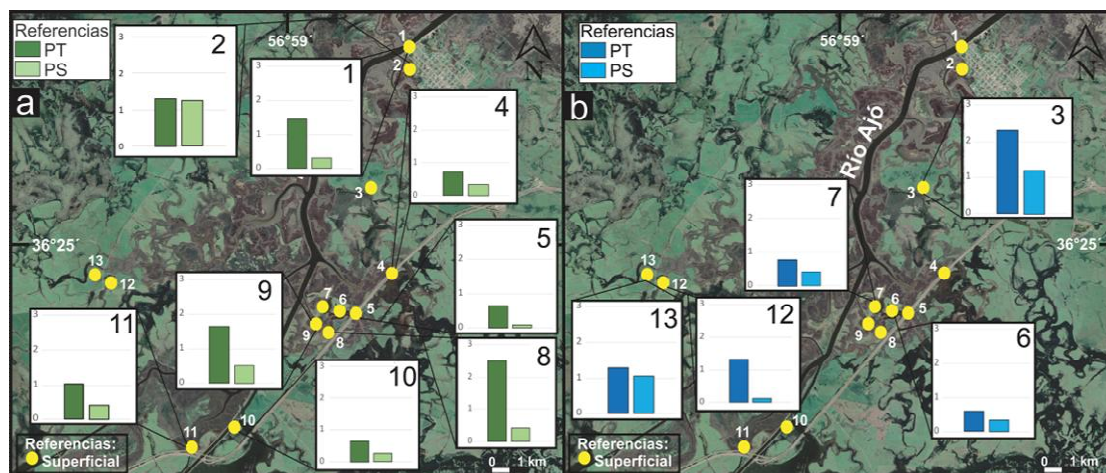


Figura 3. (a) Concentraciones de PS y PT en agua superficial de la marisma natural (tonos verdes) y (b) terraplenada (tonos azules).

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que las modificaciones antrópicas asociadas al terraplenado de la marisma del río Ajó ocasionan cambios en la salinidad (conductividad eléctrica), pH y contenido de nutrientes. En el agua superficial de la marisma modificada las salinidades son más variables, en función de que se acumule preferencialmente agua de las lluvias o flujo mareal evaporado y el pH tiende en general a ser levemente más ácido. Los



contenidos de fósforo total tienden a ser mayores en la marisma natural que en la terraplenada, siendo en ambos casos superiores a los del río Ajó. Por su parte, el fósforo soluble es también mayor en la marisma que en el río Ajó sin marcarse diferencias notorias entre los sectores naturales y modificados.

Bibliografía

- Ouyang, Y.**, 2012. Estimation of shallow groundwater discharge and nutrient load into a river. *Ecological engineering*, 38(1), 101-104.
- Smith, V., Tilman, G., Nekola, J.**, 1999. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental pollution*, 100, 179-196.
- Wigand, C.**, 2008. Coastal salt marsh community change in Narragansett Bay in response to cultural eutrophication. In *Science for ecosystem-based management* (pp. 499-521). Springer, New York, NY.
- Odum, E. P.**, 1978. The value of wetlands: a hierarchical approach. PEJRC a. JEC Gresson (ed.) *Wetland Functions and Values: the State of Our Understanding*. American Water Resources Association.
- Serrano, L., Bravo, M. A., Jimenez, A., Prenda, J., Martín, I., Pidre, J. R., Salas, J. J.**, 2006. La contaminación por eutrofización en arroyos que vierten a la Marisma de Doñana. In V Congreso Ibérico de gestión y planificación.
- Parsons, M. L., Dortch, Q., Eugene Turner, R., Rabalais, N. R.**, 2006. Reconstructing the development of eutrophication in Louisiana salt marshes. *Limnology and Oceanography*, 51(1part2), 534-544.
- Carol E., Braga, F., Kruse, E., Tosi, L.**, 2014. A retrospective assessment of the hydrological conditions of the Samborombón coastland (Argentina). *Ecological Engineering* 67, 223-237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.081>.



DISTRIBUCIÓN Y CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS DEL ARROYO EL PESCADO

DISTRIBUTION AND CONCENTRATION OF TRACE ELEMENTS IN SURFACE WATER AND GROUNDWATER OF EL PESCADO CREEK

Delgado, María Isabel ^{1,2,3}; Carol, Eleonora ^{3,4}; Di Lello, Claudia ^{3,4}; Mac Donagh, María Elicia ²

¹Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, UNLP, ²División Ficología, Museo de La Plata, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP, ³CONICET, ⁴Centro de Investigaciones Geológicas, CONICET-UNLP.

isabeldelgado@agro.unlp.edu.ar

Resumen

La cuenca del arroyo El Pescado, ubicada en el noreste bonaerense, desde principios de siglo atraviesa un proceso de cambio en el uso del suelo. El objetivo es realizar un diagnóstico sobre la distribución y cuantificación de elementos traza en el recurso hídrico de la cuenca, en relación con los diferentes usos del agua. Se utilizó una red de monitoreo de agua superficial y agua subterránea somera y profunda. Se determinó el contenido de elementos traza mediante un equipo ICP-MS. Las mayores concentraciones de elementos traza correspondieron al agua subterránea somera y las menores al agua subterránea profunda. En los pozos utilizados para abastecimiento de agua potable el As superó los límites permitidos, en tanto que en los pozos someros se superaron los límites de V y Zn para uso agropecuario y en las aguas superficiales el Cu, Pb y Zn excedieron los límites de protección para la vida acuática.

Palabras clave: oligoelementos, cuenca de llanura, calidad del agua.

Introducción

En el noreste bonaerense se desarrolla el denominado Cinturón Hortícola Platense (CHP), el cual una década atrás ya ocupaba más de 36.000 ha (Frediani, 2009). En los últimos años este Cinturón se ha expandido hacia el Oeste y Noroeste (Cieza et al., 2015) y más recientemente hacia el Sur y Sudoeste (Delgado et al., 2017), ocupando actualmente áreas que antes sólo tenían agricultura y ganadería extensivas. Dentro de esta dinámica territorial, una de las cuencas que se encuentra atravesando un intenso proceso de cambio en el uso del suelo, es la cuenca del arroyo El Pescado. En esta cuenca de 349 km² se han instalado núcleos de urbanización en el sector medio y a su vez, actividades hortícolas bajo invernáculo en la zona de cabecera, coincidente con la ampliación del CHP (Delgado et al., 2018). A nivel regional, en los sectores de cuenca media y alta, el abastecimiento para riego, consumo humano, industria y ganado se efectúa a partir del acuífero freático y del semiconfinado subyacente, que poseen aguas de baja salinidad (Auge, 2004). El balance hídrico anual, considerando el período 1987-2016, evidencia excesos hídricos entre abril y octubre y déficit hídricos entre noviembre y marzo (Delgado et al., 2018). El agua que escurre por el arroyo proviene tanto de los excedentes hídricos como de la descarga del agua subterránea desde el acuífero freático (Kruse et al., 2013), el cual recarga por infiltración del agua de lluvia (Carol et al., 2012).

A pesar de su importancia, en el noreste bonaerense los elementos traza suelen ser variables escasamente analizadas dentro de la caracterización hidroquímica a nivel de cuenca. Si bien la cuenca del arroyo El Pescado ha sido estudiada previamente, a la fecha no se han registrado dentro de su territorio estudios que aborden la determinación y cuantificación de este tipo de elementos. Es en este contexto, que el objetivo del trabajo fue realizar un diagnóstico preliminar sobre la distribución y cuantificación de elementos traza en el agua superficial y subterránea de la cuenca del arroyo El Pescado en relación con la calidad del agua para los diferentes usos del recurso presentes en la cuenca.

Materiales y Métodos

Se estableció una red de monitoreo (Fig. 1) que comprende sitios de muestreo de agua superficial, agua subterránea somera (4 m de profundidad) y agua subterránea profunda (pozos

que captan cerca de 45 m de profundidad entre la base del acuífero freático – techo del semiconfinado). Dentro de la zona de cuenca alta se establecieron los sitios 1, 2 y 3 (sector hortícola y ganadero); en la cuenca media se estudiaron los sitios 4, 5 y 6 (con usos recreativo y ganadero extensivo), y en la cuenca baja los sitios 7 (de uso recreativo) y 8 (de uso recreativo y cría intensiva de ganado equino). Por las diferencias ambientales encontradas dentro del sitio 4, se lo dividió en dos subsitios: 4U y 4D.

Se realizó un muestreo en diciembre de 2017 midiendo en campo con equipo multiparamétrico Horiba U10, el pH y conductividad eléctrica del agua (CE). Las muestras se filtraron y acidificaron para la determinación de arsénico (As), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb), vanadio (V) y zinc (Zn) mediante un equipo ICP-MS (límite de detección 0,001 mg/L) en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET-UNLP).

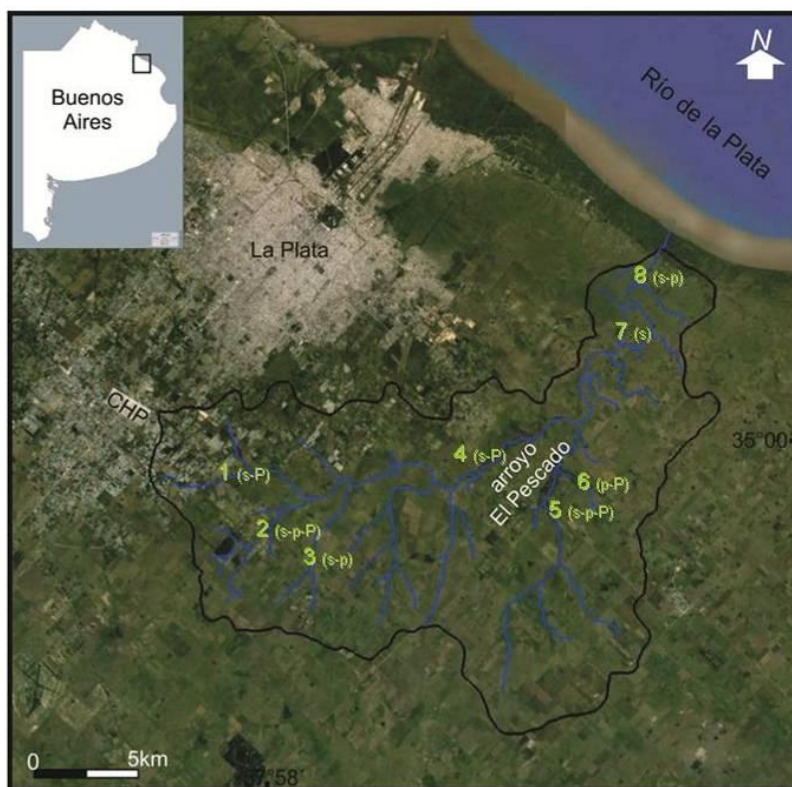


Figura 1. Sitios de muestreo en la cuenca del arroyo El Pescado. Referencias: s (agua superficial), p (agua subterránea somera), P (agua subterránea profunda).

Resultados y discusión

Los valores de pH registrados tuvieron poca variabilidad en la cuenca, mientras que la conductividad presentó mayor variabilidad (Tabla 1).

Tabla 1. Valores de pH y CE en el agua superficial y subterránea somera y profunda.

		promedio	SD	mínimo	máximo
Agua superficial	pH	8	0,23	7,7	8,3
	CE (mS.cm ⁻¹)	0,661	0,39	0,218	1,32
Pozos someros	pH	7,7	0,34	7,19	8,1
	CE (mS.cm ⁻¹)	1,643	1,57	0,680	4,957
Pozos profundos	pH	8,3	0,17	8,14	8,52
	CE (mS.cm ⁻¹)	0,907	0,24	0,636	1,167

No se encontraron tendencias claras en cuanto a que la variación en la distribución de los elementos traza esté asociada a la distribución espacial de los sitios de muestreo. En general el contenido de los mismos es menor en el agua subterránea profunda, observándose los

mayores valores en el agua subterránea somera. El agua superficial, por otro lado, presenta valores intermedios. Las excepciones a este comportamiento se presentan para el V, el cual presenta sus valores mínimos en el agua superficial (Fig. 2)

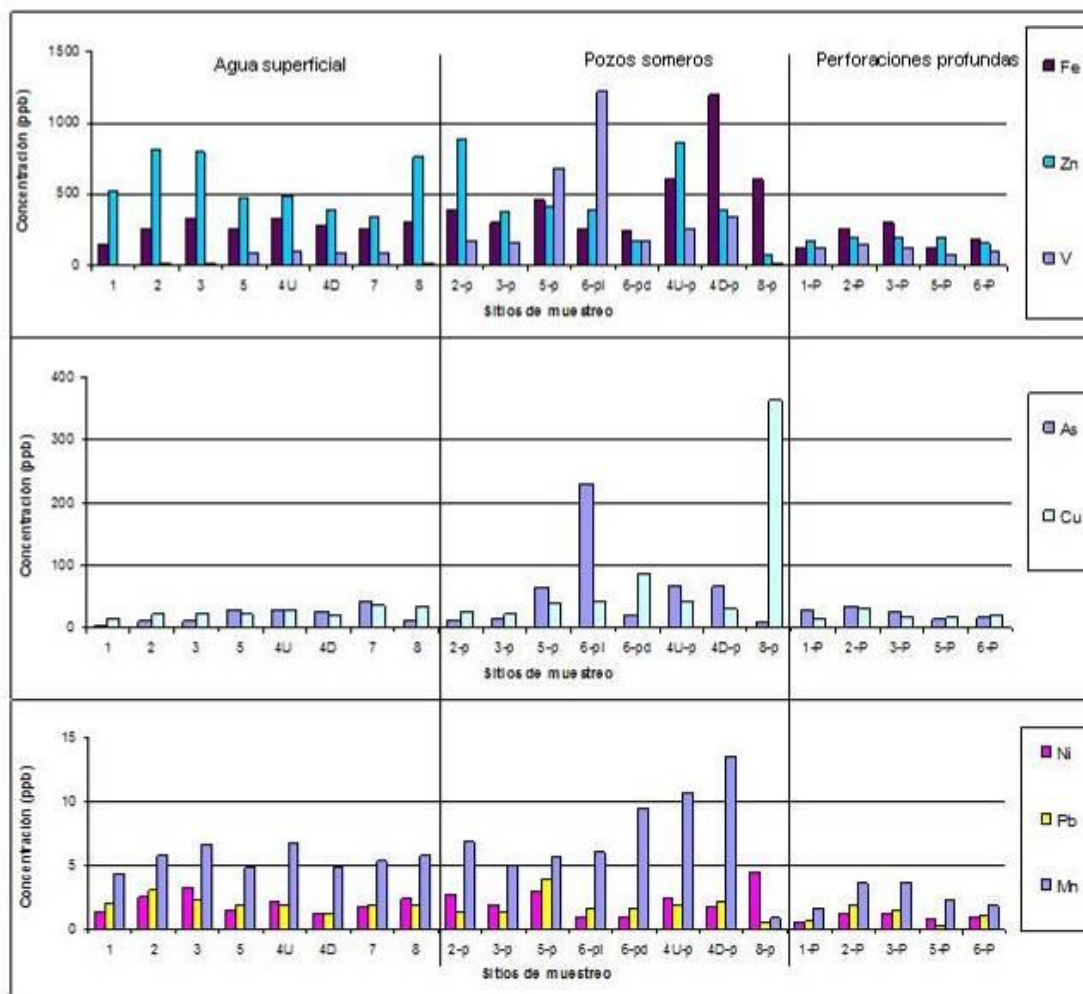


Figura 2. Contenido de elementos traza (ppb) se usan tres escalas distintas de modo de facilitar la visualización de los resultados.

Los valores de As hallados en las perforaciones profundas ($23,4 \pm 8,2$ ppb) excedieron en todos los casos los límites permitidos por el Código Alimentario Argentino (2012) para consumo humano (10 ppb). En cambio, para su uso en irrigación, así como para consumo del ganado, el contenido de As no superó el límite permitido de 500 ppb (Ley 24.051). En los tres pozos profundos de la cuenca alta se halló que el V ($128,8 \pm 12,7$ ppb) excedió los límites permitidos para bebida del ganado y riego (100 ppb en ambos casos) tanto que el Zn ($188,4 \pm 18,8$ ppb) excedió el límite permitido para riego (100 ppb) según la Ley 24.051. Los pozos someros no serían adecuados para uso agropecuario, principalmente por las concentraciones de V ($377,1 \pm 393,31$) y Zn ($444,89 \pm 289,29$) a excepción del pozo N° 8 que presenta valores por debajo del límite. Con respecto a las aguas superficiales se halló que las concentraciones de Cu ($24,7 \pm 7,15$ ppb), Pb ($2,1 \pm 0,50$ ppb) y Zn ($593,2 \pm 187,93$ ppb) excedieron en todos los casos los límites establecidos para la protección de la vida acuática (Cu: 2 ppb, Pb: 1 ppb y Zn: 30 ppb) según la Ley 24.051.

Discusión y Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo constituyen una primera caracterización de la calidad del agua en la cuenca del arroyo El Pescado en cuanto al contenido de elementos traza y su distribución espacial en el agua superficial y subterránea a distintas profundidades.

Los concentraciones de elementos traza en el agua subterránea son similares a los valores obtenidos para los mismos acuíferos de la Llanura Pampeana en cuencas del noreste bonaerense, donde también se registran menores concentraciones en perforaciones que extraen a mayor profundidad, principalmente del acuífero semiconfinado (p.e. Zabala et al., 2016, Borzi et al., 2019). Estos elementos están relacionados con un origen geogénico producto de la disolución de los minerales que componen los sedimentos loessicos que contienen al acuífero freático y por intermedio del cual recarga el semiconfinado. Particularmente As y V se asocian a la disolución de las trizas volcánicas y/o desorción desde óxidos de hierro (Borzi et al., 2019), mientras que los restantes podrían derivar de la disolución incongruente de los minerales máficos tales como anfíboles y piroxenos (Teruggi, 1957). Por su parte, el rango de concentraciones de As encontradas en aguas superficiales del arroyo El Pescado (3,6 - 43,2 ppb) se haya dentro del rango reportado en la Región Pampeana (5 - 125,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$) por Rodríguez Castro et al. (2017). En dicho estudio se destacó que en 6 de los 40 arroyos analizados el As excedía los límites para la protección de la vida acuática. El arroyo Juan Blanco, cercano al arroyo El Pescado, presentó según estos autores valores de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Con respecto a los usos agropecuarios (riego y bebida para el ganado) se recomienda realizar análisis de rutina en los establecimientos productivos dado que algunos parámetros excedieron los límites permitidos. Por último, se destaca la relevancia de este tipo de monitoreos, debido a que en la cuenca estudiada no existe abastecimiento de agua de red y en todos los casos el As excedió el límite establecido para consumo humano en el agua subterránea. Incluso, la problemática adquiere mayor preocupación dado que los pobladores se abastecen desde perforaciones domiciliarias que por razones de costo tienden a extraer agua desde el acuífero freático, donde las concentraciones de elementos traza son mayores.

Bibliografía

- Auge, M., 2004. Vulnerabilidad a la contaminación por nitratos del acuífero Puelche en La Plata, Argentina. CEAL. Buenos Aires, 195 p.
- Borzi G., Tanjal C., Santucci L., Carol E., 2019. Geochemical mechanisms controlling the isotopic and chemical composition of groundwater and surface water in a sector of the Pampean plain (Argentina). *Science of the Total Environment* 683, 455 – 469.
- Carol, E., Kruse, E., Laurencena, P., Rojo, A., Deluchi, M., 2012. Ionic exchange in groundwater hydrochemical evolution. Study case: the drainage basin of El Pescado creek (Buenos Aires province, Argentina). *Environmental Earth Sciences*. 65: 421-428.
- Código Alimentario Argentino (CAA), 2012. Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas. Artículos: 982 al 1079- Actualizado al 10/2012.
- Cieza, R., Ferraris, G., Seibane, C., Larrañaga, G., Mendicino, L., 2015. Aportes a la caracterización de la agricultura familiar en el Partido de La Plata. *Rev. Fac. Agron. La Plata*, Vol 114 Agricultura Familiar, Agroecología y Territorio: 129-142.
- Delgado, M. I., Carol, E., Mac Donagh, M. E., Casco, M. A., 2017. Análisis interdisciplinario de una cuenca con creciente actividad antrópica (Arroyo El Pescado, Buenos Aires). IV Congreso PRODECA. Bahía Blanca. 10p.
- Delgado, M. I., Carol, E., Casco, M. A., Mac Donagh, M. E., 2018. The Peri-Urban Interface: Hydrological Effects of Anthropogenic Pressure. *Pollution Research*, 37: 83-91
- Frediani, J.C., 2009. Las nuevas periferias en el proceso de expansión urbana. El caso del partido de La Plata. *Geograficando*, 5 (5): 103-125.
- Kruse, E., Carol, E., Mancuso, M., Laurencena, P., Deluchi, M., Rojo, A., 2013. Recharge assessment in an urban area: a case study of La Plata, Argentina. *Hydrogeology Journal*, 21: 1091–1100.
- Ley 24051, 1993. Régimen de Desechos Peligrosos. Decreto Nacional 831/93, Reglamentación de la Ley 24051, Argentina.
- Castro, M. R., Ranieri, M. C., Vázquez, C., Giorgi, A., 2017. Arsenic in the health of ecosystems: spatial distribution in water, sediment and aquatic biota of Pampean streams. *Environmental monitoring and assessment*, 189, 542.
- Teruggi, M. E., 1957. The nature and origin of Argentine loess. *J. Sediment. Res.* 27,322–332.
- Zabala, M. E., Martínez, S., Manzano, M., Vives, L., 2016. Groundwater chemical baseline values to assess the recovery plan in the Matanza-Riachuelo River basin, Argentina. *Sci. Total Environ.* 541, 1516–1530.



INTERRELACION DE LAS VARIABLES AMBIENTALES Y LOS MACRONUTRIENTES EN EL CANAL PRINCIPAL DEL ESTUARIO DE BAHIA BLANCA

INTERRELATION OF ENVIRONMENTAL VARIABLES AND MACRONUTRIENTS IN THE MAIN CHANNEL OF THE BAHIA BLANCA ESTUARY

Carbone, M.E.^{1,2}; Spetter C.V.^{1,3}; Buzzi N.^{1,4}; Marcovecchio J.E.^{1,5,6}

¹Instituto Argentino de Oceanografía (CONICET/UNS), Bahía Blanca, Argentina,

²Departamento de Geografía, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina,

³Departamento de Química, UNS, Bahía Blanca, Argentina, ⁴Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, UNS, Bahía Blanca, Argentina, ⁵Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Bahía Blanca, Bahía Blanca, Argentina, ⁶Universidad FASTA, Mar del Plata, Argentina

ecarbhone@criba.edu.ar

Resumen

Se evaluó la interrelación entre las variables ambientales y los macronutrientes de la zona interna e intermedia del Canal Principal del estuario de Bahía Blanca. Se realizaron muestreos continuos a bordo de la embarcación del Instituto Argentino de Oceanografía durante el período octubre 2006- diciembre 2008 – Septiembre 2011. En cinco estaciones de la zona interna y seis del sector intermedio se midieron in situ los parámetros físico-químicos y se colectaron muestras para la determinación de NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Silicatos, Clorofila a y feopigmentos en el agua superficial. Los resultados obtenidos mostraron correlaciones positivas entre NH_4^+ y los otros macronutrientes; entre el NH_4^+ y la Materia Orgánica Particulada; y entre NO_3^- , PO_4^{3-} , DSi y la temperatura, principalmente. Mediante el ACP se pudo determinar una separación según las fechas de los muestreos, lo cual demuestra la variación estacional de los parámetros.

Palabras clave: *nutrientes inorgánicos disueltos, parámetros ambientales, estuario, análisis multivariante.*

Introducción

El estuario de Bahía Blanca (EBB) exhibe una dinámica compleja asociada a las características físicas, químicas y geomorfológicas de un ambiente costero marino templado. Es un sistema mesomareal caracterizado por una red de canales de diversas dimensiones y orientados en dirección NO-SE. Estos canales tienen cauces sinusoidales separados por islas y extensas llanuras de marea compuestas, en general, por sedimentos limoarcillosos (Perillo y Piccolo, 1999).

Los usos del suelo del área de estudio están asociados principalmente con las actividades humanas que se desarrollan en el veril norte del Canal Principal. Estas actividades derivan principalmente del área industrial y la zona agropecuaria circundante a las localidades de General Cerri, Bahía Blanca, Ing. White y Punta Alta que en su totalidad superan los 350.000 habitantes, (Spetter et al. 2015, Carbone et al. 2016) En el presente trabajo se evaluó la interrelación entre las variables ambientales y los macronutrientes para determinar la influencia de dichas variables en un ecosistema marino-costero, considerando en este caso como área de estudio la zona interna e intermedia del Canal Principal del EBB.

Materiales y Métodos:

A lo largo de siete estaciones de la zona interna e intermedia del EBB (Figura 1) se midieron los parámetros físicos y químicos en el agua superficial (prof ~ 0,50 m), durante el período octubre 2006 – diciembre 2008. Se realizaron muestreos mensuales a bordo de la embarcación institucional Instituto Argentino de Oceanografía en el Canal Principal del EBB. Estas estaciones fueron determinadas a partir del análisis previo de la dinámica del ambiente estuarial.

Mediante una sonda multisensor HORIBA U-10 se midió *in situ* en el agua de mar superficial: temperatura, pH, turbidez, conductividad/salinidad y oxígeno disuelto (OD). Se determinó la concentración de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} y DSi (silicatos disueltos) siguiendo los métodos de descriptos por Treguer y Le Corre (1975a), Grasshoff et al. (1983), Richards y Kletsch, (1964), modificado por Treguer y Le Corre (1975b) Eberlein y Kattner (1987) y Technicon (1973), respectivamente. Para ello se utilizó un Analizador Automático Technicon II. El límite de cuantificación de los métodos fue de $0,10 \mu\text{M}$ para NO_3^- , $0,02 \mu\text{M}$ para NO_2^- , $0,01 \mu\text{M}$ para NH_4^+ , $0,01 \mu\text{M}$ para PO_4^{3-} y $1,00 \mu\text{M}$ para DSi. La concentración de materia orgánica (MOP) se midió según Strickland y Parsons (1968) (Rango: $10\text{-}4000 \text{ mg C m}^{-3}$) usando un espectrofotómetro UV –VIS Beckman DU- II.

Se realizaron análisis estadísticos multivariantes utilizando el paquete de software PRIMER-E (Clarke y Warwick, 1994). El análisis de componentes principales (ACP) utilizando la matriz de correlación de Pearson se realizó en el conjunto de datos ambientales y fisico-químicos para (1) visualizar la agrupación de variables y (2) identificar las principales fuentes de variación. Los primeros dos componentes fueron considerados porque explicaron una parte significativa de la variación total.

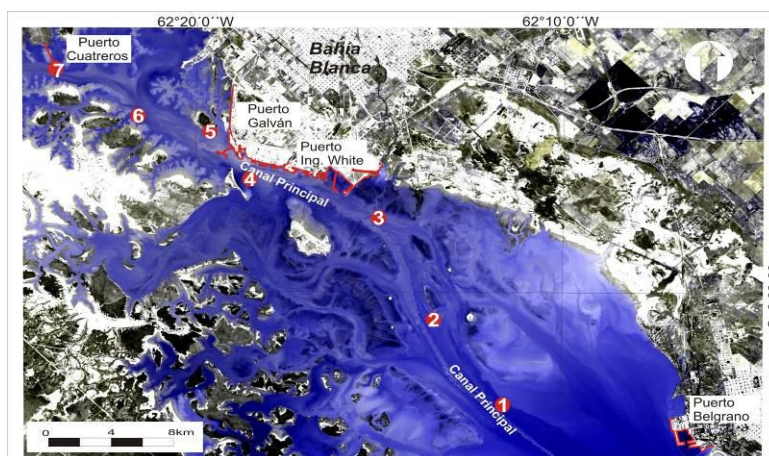


Figura 1. Localización de los sitios de muestreo de variables ambientales y nutrientes en el Canal Principal del estuario de Bahía Blanca

Resultados

Las variables físicas y químicas analizadas muestran una tendencia diferenciada, se presentan los valores medios de las variables ambientales en la figura 2. Las temperaturas medias máximas del agua superficial se observaron en las estaciones intermedias del canal Principal con elevados valores de porcentajes de saturación ($99,4\%$) y un pH de $8,6$. Los valores de turbidez presentan dos picos importantes en una estación interna y en otra intermedia. Los niveles de OD aumentaron considerablemente ($13,9 \text{ mg L}^{-1}$) en las estaciones de muestreos intermedias del Canal. Los mínimos se presentaron en las estaciones internas.

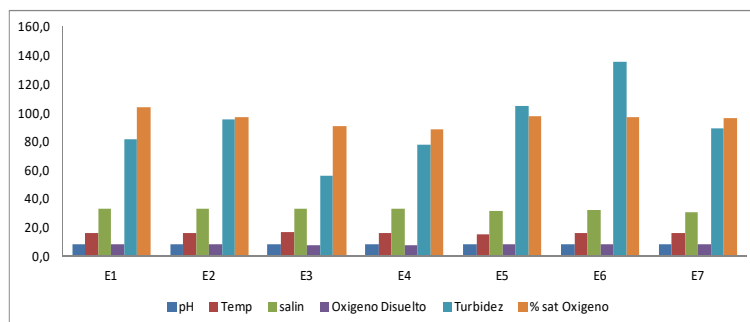


Figura 2. Distribución espacial de los parámetros físicos y químicos (valores medios) en los sitios de muestreo del Canal Principal del estuario de Bahía Blanca. (Temperatura (°C), salinidad (ups), OD (mgL^{-1}) y pH. Abajo: turbidez (NTU) y % saturación de oxígeno).

El análisis estadístico entre las variables ambientales y los macronutrientes determinó correlaciones positivas entre NH_4^+ y los otros macronutrientes; entre el NH_4^+ y la MOP; y entre NO_3^- , PO_4^{3-} , DSi y la temperatura. A su vez, correlacionaron positivamente PO_4^{3-} -salinidad, PO_4^{3-} -pH, DSi-turbidez, silicatos-temperatura, silicatos-pH, turbidez-temperatura, turbidez-sat ox, temperatura-pH, salinidad-sat ox, OD -sat ox. Las siguientes variables presentan una correlación negativa: NH_4^+ -Clorofila, MOP-salinidad, MOP-sat ox, NO_2^- -OD, DSi-salinidad, DSi-OD, temperatura-OD, OD-pH, pH-Clorofila (Tabla 1)

Tabla 1. Matriz de correlaciones de los parámetros físicos y químicos

	NH_4^+	POM	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	DSi	TUR	WT	SAL	DO	OX SAT	pH	Chl a
NH_4^+	1	0.565	0.607	0.628	0.404	0.368	-0.027	0.077	-0.022	-0.168	-0.156	0.097	-0.396
POM	0.565	1	0.460	0.491	-0.064	0.306	0.121	0.066	-0.432	-0.244	-0.265	-0.227	-0.162
NO_3^-	0.607	0.460	1	0.725	0.651	0.559	0.249	0.716	0.000	-0.481	-0.135	0.156	-0.154
NO_2^-	0.628	0.491	0.725	1	0.524	0.696	0.250	0.303	-0.189	-0.136	0.008	0.148	-0.133
PO_4^{3-}	0.404	-0.064	0.651	0.524	1	0.434	0.201	0.600	-0.498	-0.200	0.152	0.333	-0.226
DSi	0.368	0.306	0.559	0.696	0.434	1	0.268	0.446	-0.276	-0.297	-0.102	0.415	-0.211
TUR	-0.027	0.121	0.249	0.250	0.201	0.268	1	0.327	0.066	0.076	0.333	0.100	0.210
WT	0.077	0.066	0.716	0.303	0.600	0.446	0.327	1	0.027	-0.624	-0.120	0.304	-0.124
SAL	-0.022	-0.432	0.000	-0.189	0.498	-0.276	0.066	0.027	1	0.251	0.376	0.059	-0.085
DO	-0.168	-0.244	-0.481	-0.136	-0.200	-0.297	0.076	-0.624	0.251	1	0.849	-0.280	0.345
OX SAT	-0.156	-0.265	-0.135	0.008	0.152	-0.102	0.333	-0.120	0.376	0.849	1	-0.163	0.327
pH	0.097	-0.227	0.156	0.148	0.333	0.415	0.100	0.304	0.059	-0.280	-0.163	1	-0.260
Chl a	-0.396	-0.162	-0.154	-0.133	-0.226	-0.211	0.210	-0.124	-0.085	0.345	0.327	-0.260	1

En negrita, valores significativos (fuera diagonal) al umbral $\alpha = 0.050$ (prueba bilateral). Los recuadros azules indican las correlaciones negativas.

Con respecto al análisis de los componentes principales (Figura 3) los dos primeros componentes explican, respectivamente, el 33,93 y el 17,86% de la varianza total. El primer eje (F1) se relaciona positivamente con concentraciones NO_3^- , NO_2^- , DSi y elevada temperatura del agua (coordenadas de las variables: 0,90; 0,78; 0,76; 0,69, respectivamente) y en menor medida con concentraciones de NH_4^+ (coordenada: 0,66). A su vez, estas variables se encuentran correlacionadas entre sí (tabla 1). El segundo eje (F2) se relaciona positivamente con salinidad y el porcentaje de saturación de oxígeno (coordenadas: 0,66 y 0,82, respectivamente). Finalmente, las concentraciones de PO_4^{3-} , MOP y OD se relacionan de manera más débil con ambos componentes (F1 y F2) ya sea positiva o negativamente.

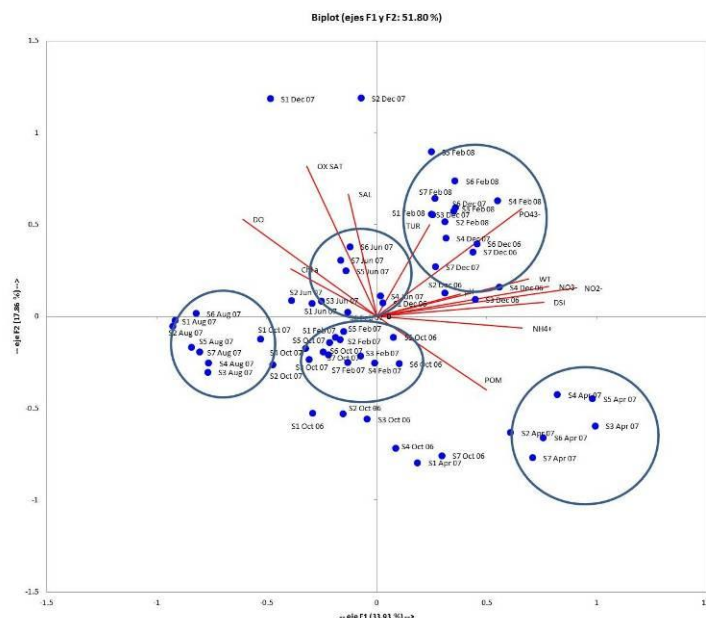


Figura 3. Análisis de componentes principales: relación entre variables

Este análisis permite observar del lado derecho del plot (eje positivo) dos grandes grupos: uno formado por los muestreos realizados en abril (2007) y otro por los muestreos realizados durante diciembre (2006 y 2007) y febrero (2008). En general, ambos se caracterizan por las mayores temperaturas del agua y concentración de algunos macronutrientes disueltos; tales como, NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y DSi. Sin embargo, se diferencian en los niveles de MOP, ya que ésta fue mayor en el mes de abril que en los meses estivales. Por otro lado, también en abril la salinidad, el OD y el porcentaje de saturación de oxígeno fue menor. Del lado izquierdo del plot



(eje negativo) se encuentran los muestreos realizados en agosto (2007). Este grupo además de poseer las características opuestas a los anteriores, presentó los valores más altos de OD.

Finalmente, se pudieron distinguir dos grandes grupos a ambos lados del eje F2. El primero, incluye el mes de junio (2007), con altos valores de salinidad y del porcentaje de saturación de oxígeno. El segundo, formado por los meses de febrero (2007) y octubre (2006 y 2007) que, por el contrario, mostraron altas concentraciones de MOP y bajos valores en el porcentaje de saturación de oxígeno y la salinidad.

Los parámetros estudiados, si bien estadísticamente no presentaron diferencias significativas tendieron a ser más variables en las estaciones intermedias del Canal Principal durante los meses de otoño y de verano. Dicha variabilidad podría estar asociada a la cercanía de estos sitios de muestreo con la ubicación de las descargas de desechos urbanos y/o continentales. En el caso de la concentración de DSi se observaron los mayores registros en las estaciones cercanas a la cabecera del estuario, relacionadas con el aporte de agua dulce por parte de los tributarios.

Conclusiones

Existe una relación positiva (correlación significativa, $p < 0,05$) entre la mayoría de los nutrientes (NO_2^- - NO_3^- , NO_2^- - PO_4^{3-} , NO_3^- - PO_4^{3-} , NO_2^- -DSi y NO_3^- -DSi) a excepción del DSi con el PO_4^{3-} . Esta correlación estaría indicando una misma fuente de origen de los mismos, principalmente una entrada de macronutrientes nuevos (no regenerados) dada la fuerte relación con los NO_3^- . A su vez, quedó demostrado el aporte de DSi por parte de los tributarios (a menor salinidad, mayor entrada de agua dulce, mayor concentración de DSi). Por otro lado, se evidenció la absorción de NH_4^+ por parte del fitoplancton como primera fuente de N disponible (a mayor concentración de Cla, menor concentración de NH_4^+ en solución). Mediante el análisis de los componentes principales se pudo determinar una separación según las fechas de los muestreos, lo cual demuestra la variación estacional de estos parámetros presentando una importante diferenciación entre los meses estivales y meses más fríos.

Bibliografía

- Carbone, M. E., Spetter, C. V. y Marcovecchio, J.E.**, 2016 Seasonal and spatial variability of macronutrients and Chlorophyll a based on GIS in the South American estuary (Bahía Blanca, Argentina); Springer; Environmental Earth Sciences; 75; 736; 5, 1-13
- Clarke, K.R. y Warwick, R.M.**, 1994. Changes in Marine Communities: An Approach to Statistical Analysis and Interpretation. Plymouth, U.K.: Natural Environment Research Council, Marine Laboratory, 144p.
- Eberlein, K. y Kattner, G.**, 1987. Automatic method for determination of orthophosphate and Total dissolved phosphorus in the marine environment. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, 326(4): 354–357.
- Grasshoff, K., Erhardt, M. y Kremling, K.**, 1983. Methods of Seawater Analysis, 2nd edition, Weinheim, Germany: Verlag-Chemie, pp. 365–366.
- Perillo, G.M.E. y Piccolo M.C.**, 1999. Geomorphologic and physical characteristics of the Bahía Blanca Estuary. Argentina. En G.M.E. Perillo, M.C. Piccolo y M. Pino Quivira, Estuaries of South America: their geomorphology and dynamics. Environmental Science Series, Springer Verlag,
- Spetter, C.V., Popovich, C.A., Arias, A.H., Asteasuain, R.O., Freije, R.H y Marcovecchio, J.E.**, 2015. Role of Nutrients Phytoplankton Development during a Winter Diatom Bloom in a Eutrophic South American Estuary (Bahía Blanca, Argentina). Journal of Coastal Research 31 (1): 76 – 87.
- Treguer, P. y Le Corre, P.**, 1975a. Analyse des Sels Nutritifs sur AutoAnalyzer II. Manuel D'Analyse des Sels Nutritifs dans L'Eau de Mer. Brest, France: Université de Bretagne Occidentale, pp. 11– 22 [in French].
- Treguer, P. y Le Corre, P.**, 1975b. Analyse des Sels Nutritifs sur AutoAnalyzer II. Methods Richards et Kletsh (Modifiée). Manuel D'Analyse des Sels Nutritifs dans L'Eau de Mer, Brest, France: Université de Bretagne Occidentale, pp. 50–61
- Technicon**, 1973. Technicon AutoAnalyzer II. Industrial Methods 186-72 W/B. Tarrytown, New York Technicon.



TASAS DE ACUMULACIÓN DE SEDIMENTO EN BAHÍA USHUAIA Y EL CANAL BEAGLE

SEDIMENT ACCUMULATION RATES IN BAHIA USHUAIA AND THE BEAGLE CHANNEL

Martinez Heimann, D. ¹; Martín, J. ²; Durrieu de Madron, X. ³; Bourrin, F. ³; Candel, S. ²; Huck, H. ^{4,5}; Zavala, A. I. ⁴.

¹Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín, CONICET, 25 de Mayo y Francia, B1650BWA San Martín, Buenos Aires, Argentina, ²Centro Austral de Investigaciones Científicas (CADIC-CONICET). Houssay 200, V9410CAB, Ushuaia, Tierra del Fuego, ³Centre d'Etude et de Formation sur les Environnements Méditerranéens (CEFREM, CNRS-UPVD) 52, avenue Paul Alduy, 66860 Perpignan Cedex, Email: demadron@univ-perp.fr; Tel: +33 4 68 66 22 48, ⁴Departamento de Física Experimental, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, 1650, B1650BWA, San Martín, Buenos Aires, Argentina, ⁵Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, 25 de Mayo y Francia, B1650BWA San Martín, Buenos Aires, Argentina.

dheimann@unsam.edu.ar

Resumen

Se reportan en este trabajo por primera vez tasas de acumulación de sedimento en Bahía Ushuaia y el Canal Beagle, obtenidas mediante la técnica del ²¹⁰Pb en 8 testigos de sedimento de 20-30 cm de profundidad. Datos contextuales (granulometría y densidad aparente del sedimento), así como la concentración de radionúclido antropogénico ¹³⁷Cs, se reportan en apoyo de los resultados de ²¹⁰Pb.

Las tasas de acumulación variaron entre 0.1 y 0.8 cm/año, las concentraciones de ²¹⁰Pb en exceso entre 30 y 180 Bq/kg y las de ¹³⁷Cs entre 0 y 20 Bq/kg. Con estos resultados se realizaron cálculos preliminares de datación de sedimentos mediante el uso de los modelos CRS y CF:CS.

La textura de los sedimentos fue bastante homogénea, con predominio de limos en todos los testigos.

Palabras Clave: Tasas de acumulación, ²¹⁰Pb, Bahía Ushuaia.

Introducción

El Canal Beagle (Fig. 1) es un valle tectónico que fue modelado por sucesivos ciclos glaciales. Tras la transgresión marina que siguió al Último Máximo Glacial, el canal fue inundado por el mar hace aproximadamente 10 ka AP, constituyendo el presente pasaje subantártico entre los océanos Pacífico y Atlántico [1].

Sedimentológicamente, el Canal Beagle se caracteriza por presentar en su sector oriental un fondo compuesto por arenas, limos y sedimentos bioclásticos, mientras que en el sector central (Ushuaia) se caracteriza por limos arenosos con mayor proporción de arcillas. Hacia el sector occidental del canal los sedimentos son predominantemente arenosos con algunas zonas rocosas [2].

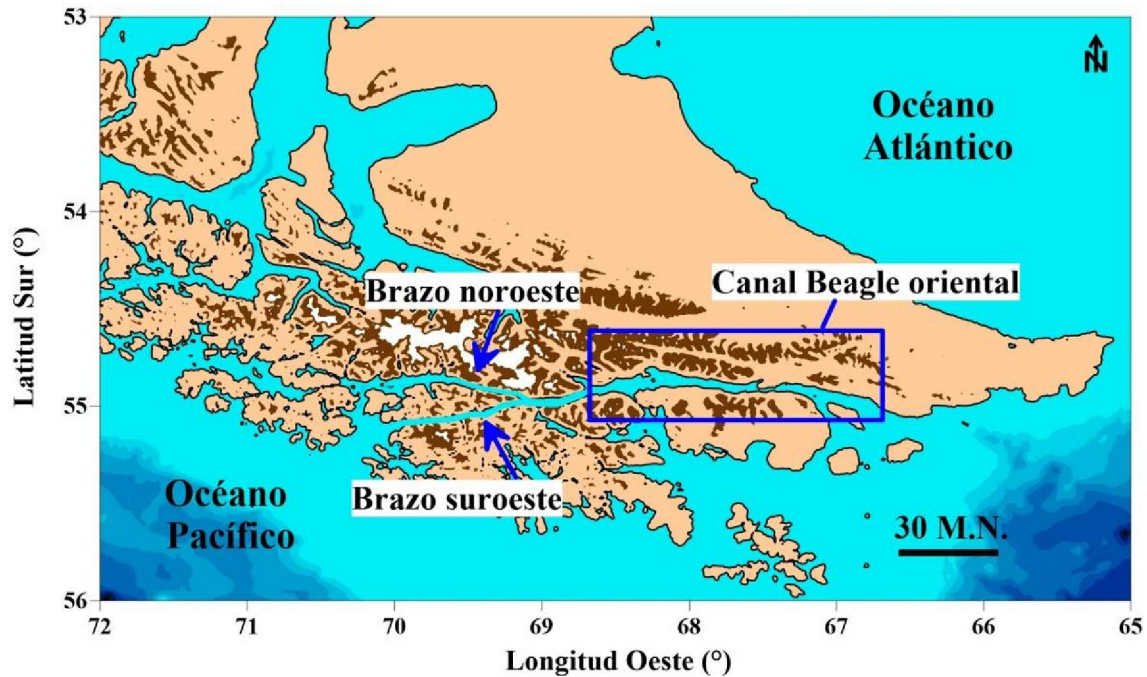


Figura 1. Situación geográfica de Tierra del Fuego y Canal Beagle. El cuadrado azul delimita la zona de estudio durante la campaña "MOBH 08 2017", parcialmente ampliada en la figura 2. Fuente de datos batimétricos: GEBCO digital atlas.

La Bahía Ushuaia, sita en el Canal Beagle (Fig. 2), alberga la ciudad del mismo nombre y ha experimentado en las últimas décadas un dramático crecimiento demográfico e industrial. La circulación superficial en el Canal Beagle puede a grandes rasgos resumirse en un flujo neto en dirección oeste-este [3], con leves modulaciones por efecto de la marea semidiurna. En Bahía Ushuaia, el patrón de circulación es más complejo, con evidencias de recirculación [4].

De acuerdo con datos sísmicos de subfondo en el área de Bahía Ushuaia [2], la secuencia sísmica del subsuelo muestra facies compuestas por sedimentos limo arenosos y limo arcillosos correspondientes a un paleoambiente glacialacustre sobrepuesto al basamento de till o rocoso. En el sector interno de la bahía se observa, mediante la interpretación sísmica, la presencia de un paleocauce, relleno de material arenoso, perteneciente al antiguo curso del río Olivia en un período previo al último ascenso marino. Hacia el borde de cuenca, se reconocieron sedimentos limo-arenosos correspondientes al antiguo delta del río Olivia.

Estos depósitos de limo arenoso-arcillosos serían producto de una paulatina decantación de los sedimentos glaciares más finos, provenientes del deshielo del antiguo glaciar que ocupaba el Canal Beagle.

El relativo confinamiento y la notable profundidad de la parte oriental de la Bahía, la señala como posible depocentro de sedimentos provenientes de fuentes terrestres más los aportes autóctonos (producción primaria marina). Sin embargo, hasta la fecha no se han realizado cálculos de las tasas de acumulación en esta zona. Existe por ende una carencia de datos de niveles de base radioisótopos como ^{210}Pb y ^{137}Cs en la región austral del país, que este trabajo intenta parcialmente suplir.

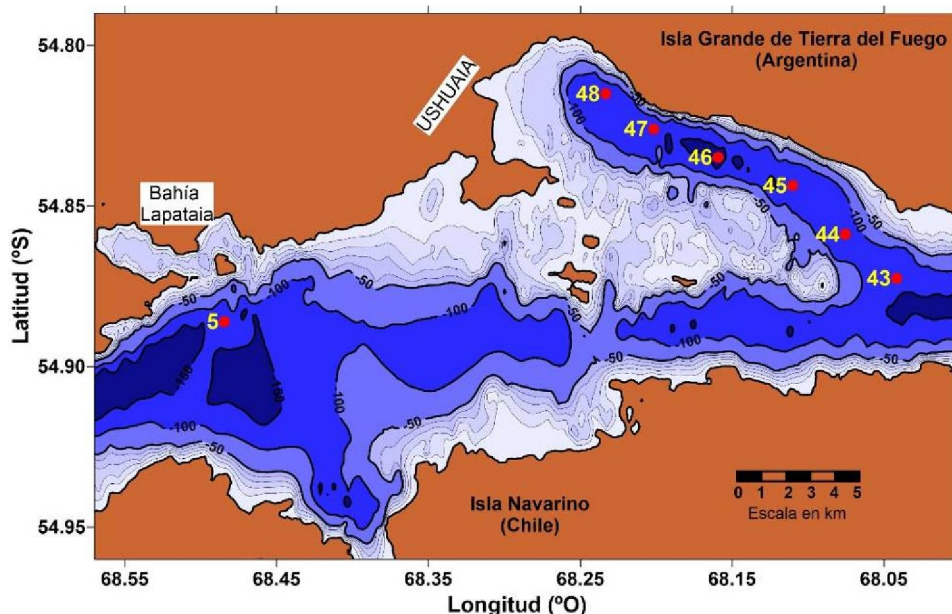


Figura 2. Zona de estudio con las estaciones de muestreo de sedimento marcadas en rojo

Materiales y métodos

El 30 de agosto de 2017, 7 testigos de sedimento fueron obtenidos del lecho del canal Beagle (Fig. 2), mediante un sacatestigos de fabricación propia, en el marco de la campaña "MOBH 08 2017" a bordo del Motovelero Oceanográfico B. Houssay (Prefectura Naval Argentina). Sólo los testigos sin evidencia de mezcla mecánica fueron seleccionados para este estudio. Los testigos fueron inmediatamente cortados a bordo por medio de un pistón fabricado expresamente. Los cortes, de 1 cm de espesor salvo en el primer centímetro (separado en dos cortes de 5 mm) fueron introducidos en bolsas herméticas y congelados a bordo. Al término de la campaña, las muestras fueron transferidas inmediatamente a freezers en CADIC y liofilizadas en laboratorio en las semanas siguientes. Se tomaron los pesos húmedo y seco de las muestras para calcular la porosidad y densidad de los sedimentos. Submuestras de 1g de peso fueron analizadas mediante un analizador de tamaño de partículas Mastersizer 2000E (MALVERN Instruments) para obtener la distribución granulométrica de los sedimentos. Este instrumento ofrece la distribución granulométrica de la muestra en el rango 0.1 a 1000 micras. La muestra fue previamente tamizada para extraer partículas mayores a 1000 micras, si bien en este estudio esa fracción no estuvo presente.

Otras submuestras de hasta 10 g fueron homogeneizadas en un molino planetario Fritsch Pulverisette 6 y posteriormente medidas en un detector gamma con un cristal de Germanio de alta pureza y una ventana de fibra de carbono que permite determinaciones a partir de 5 keV en adelante, construido por la firma ORTEC. El detector se encuentra en el laboratorio TANDAR, del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica. La resolución en energía fue de 1.9 keV a 1.3 MeV. El detector se utilizó rodeado de ladrillos de Plomo para brindar blindaje del fondo radiactivo ambiental, el cual fue periódicamente medido, encontrándose una tasa de eventos de 0.0006 cuentas por segundo en la región de interés. La cuantificación de la presencia de ^{210}Pb fue realizada a través del pico a 46.5 keV, para el cual la eficiencia fue de 13% [5].

Resultados y conclusiones

La textura de los sedimentos es en todos los testigos fina, con predominio de limos y una contribución sensiblemente menor de arcilla y arenas, sin presencia de gravas en ninguna de las muestras. Los sedimentos observados son coherentes en su textura con los depósitos habituales en zonas recientemente deglaciadas.

Las concentraciones de ^{210}Pb en exceso oscilaron entre 30 y 180 Bq/kg, siendo en promedio los niveles de base (en equilibrio secular con ^{226}Ra) del orden de 50 Bq/kg. En cada perfil de

radioisótopos se identificó una zona superficial de mezcla aparente, otra zona subyacente de decaimiento exponencial del radionúclido, y una última sección de concentraciones más o menos constantes, donde el ^{210}Pb está en equilibrio con su producción in situ a partir del ^{226}Ra presente en los sedimentos. Por su parte, las concentraciones de ^{137}Cs resultaron de entre 0 y 20 Bq/kg, valores consistentes con reportes previos para el hemisferio Sur [6, 7].

A partir de los resultados obtenidos, se realizaron cálculos preliminares de las tasas de acumulación mediante las técnicas de CRS (Constant Rate of Supply) y CF:CS (Constant Flux, Constant Supply). Los valores obtenidos variaron entre 0.1 y 0.8 cm/año y permitieron realizar adicionalmente los cálculos de actividades y datación de los sedimentos, como se ejemplifica en la Fig. 3 para una de las estaciones de muestreo (estación 46).

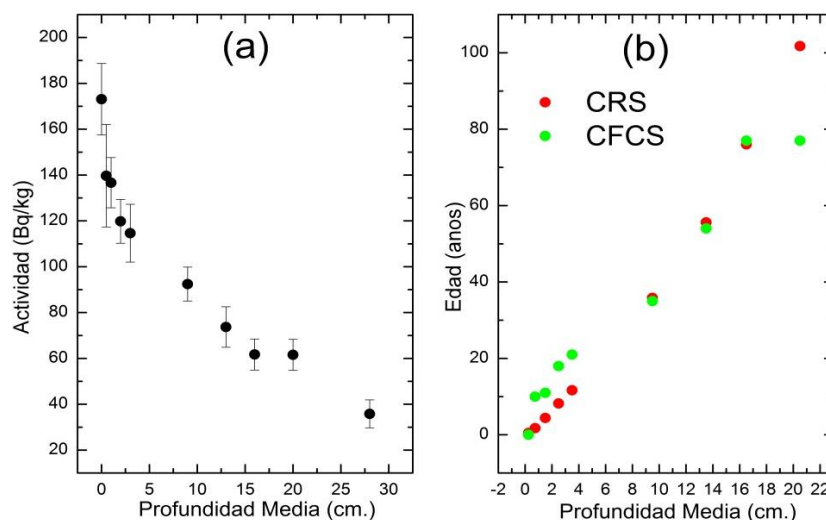


Figura 3. Resultados obtenidos para la estación 46(a) Actividades de Pb-210 y (b) Edades (para ambos modelos considerados), en función de la profundidad media del segmento.

Se espera que los datos preliminares ofrecidos en este estudio constituyan un insumo para posteriores trabajos que exploren aspectos particulares de la dinámica sedimentaria de Bahía Ushuaia y la capacidad de la misma para acumular polución antropogénica y/o registrar cambios recientes en la hidrología y usos del suelo del entorno de Ushuaia.

Bibliografía

- Bujalevsky, G.G.** 2011. "The flood of the Beagle Valley (11000 YR B.P.), Tierra del Fuego". Anales Instituto Patagonia, v. 39: p.5-21.
- Bujalesky, G., S. Aliotta & F. Isla** 2004. Facies del subfondo del canal Beagle, Tierra del Fuego. Revista de la Asociación Geológica Argentina 59(1):29-37.
- Balestrini, C. F.; Vinuesa, J.; Speroni, J.; Lovrich, G.; Mattenet, C.; Cantu, C.; Medina, P.** 1990. "Estudio de las Corrientes Marinas en los alrededores de la Península Ushuaia". Comunicación Científica CADIC, v. 10.
- Martin, J.; Colloca, C.; Diodato, S.; Maltis, A.; Kreps, G.** 2016. "Variabilidad espacio-temporal de las concentraciones de oxígeno disuelto en Bahía Ushuaia y Canal Beagle (Tierra del Fuego)". Naturalia Patagonica, v.8, p. 193.
- Perillo Isaac, M.C., Hurley, D., McDonald R.J., Norman, E.B., Smith, A.R.**, 1997. "A natural calibration source for determining germanium detector efficiencies". Nuc. Inst. And Meth. In Phys. Res. A 397, 310-316.
- Di Gregorio, D., Huck, H., Aristegui, R., Lazzari, G., Jech, A.**, 2004. " ^{137}Cs contamination in tea and yerba mate in South America". J. of Env. Radioactivity 76, 273-281.
- Di Gregorio, D.E., Fernandez Niello, J.O., Huck, H., Somacal, H., Curutchet, G.**, 2007. " ^{210}Pb dating of sediments in a heavily contaminated drainage channel to the La Plata estuary in Buenos Aires, Argentina". App. Radiation and Isotopes 65, 126-130.



MICROEXTRACCIÓN DISPERSIVA LÍQUIDO-LÍQUIDO ASISTIDA POR ULTRASONIDO DE TBTS EN AGUAS DE MAR

ULTRASOUND ASSISTED DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION OF TBTS IN SEAWATERS

Gomez, Natalia A¹; Marcovecchio Jorge E.^{2,3}; Garrido, Mariano E¹; Domini, Claudia E¹

¹Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química/INQUISUR, ²Instituto Argentino de Oceanografía (IADO; UNS-CONICET), ³Universidad Tecnológica Nacional (UTN)/FRBB

natalia.gomez@uns.edu.ar

Resumen

En este trabajo, se desarrolló un método rápido para la determinación de tributilestaño (TBT, por sus siglas en inglés) y sus compuestos de degradación dibutilestaño (DBT) y monobutilestaño (MBT) en aguas naturales. Este nuevo procedimiento se basa en una microextracción dispersiva líquido-líquido empleando una mezcla de un líquido iónico y un surfactante como agentes extractantes en lugar de solventes orgánicos. Además, se utilizó una sonda de ultrasonido para acelerar la extracción. La detección se realizó por fluorescencia molecular al formar un complejo entre los TBTs y la morina. Se optimizaron las variables más importantes de la microextracción, como la concentración y el volumen de la solución de morina, dos líquidos iónicos diferentes, el volumen de líquido iónico y surfactante, el pH y el tiempo de centrifugación. El método fue aplicado a muestras de aguas naturales.

Palabras clave: tributilestaño, microextracción, fluorescencia, ultrasonido.

Introducción

El tributilestaño (TBT, por sus siglas en inglés) fue utilizado por mucho tiempo en pinturas anti-incrustantes en barcos. Desde 2008, el TBT está prohibido en gran parte del mundo (Lagerström, et al., 2017) ya que causa graves efectos en ambientes marinos, sin embargo, este aún permanece presente en sedimentos y ambientes acuáticos (Sabah, et al., 2016). Este compuesto es un disruptor endocrino que altera los niveles normales de las hormonas sexuales, dando lugar a efectos biológicos como el fenómeno de imposex en gasterópodos, entre otros, aún en bajas concentraciones (Mattos, et al., 2017). El TBT es considerado uno de contaminantes más tóxicos para los ambientes marinos y está incluido entre los contaminantes prioritarios de legislaciones y convenios internacionales (European Directives).

Los compuestos orgánicos de estaño se pueden degradar en los ecosistemas acuáticos a estaño inorgánico (Furdek, et al., 2016). El TBT puede degradarse a dibutilestaño (DBT) y luego, a MBT (monobutilestaño). Estos compuestos son utilizados como aditivos estabilizantes contra los efectos de la luz y el calor en PVC (cloruro de polivinilo) (Quintas, et al., 2016).

Para la determinación de estos la cromatografía gaseosa es la técnica más utilizada (Bravo, et al., 2017), aunque también se utiliza la fluorescencia molecular (Bravo, et al., 2013), siendo una técnica más económica y disponible en muchos laboratorios de rutina. A pesar de que los compuestos orgánicos de estaño no son fluorescentes, forman un complejo fluorescente con flavonoides, como la morina (Bravo, et al., 2013). Aunque la fluorescencia es una técnica sensible, por la complejidad de las muestras y las bajas concentraciones de los compuestos organoestánicos es necesario realizar una preconcentración (Bravo, et al., 2017). Las microextracciones son utilizadas con este propósito y tienen la ventaja de utilizar pequeños volúmenes de solventes (Bravo, et al., 2017). Dentro de estas, la microextracción dispersiva líquido-líquido se basa en la adición de un solvente extractante y un solvente dispersivo a la muestra para formar un sistema turbio (conocido como punto nube o *cloud point*). En ese momento, el analito puede transferirse de la muestra al extractante a través de finas gotas y, luego, precipitar por la acción de una centrifuga (Lemos, et al., 2012). Generalmente, se utilizan solventes orgánicos, como metanol, cloroformo, acetonitrilo, etc. Sin embargo, pueden reemplazarse por solventes considerados verdes como surfactantes y líquidos iónicos (Bağda y Tüzen, 2015). Recientemente, la energía de ultrasonido se comenzó a aplicar al proceso de

dispersión debido a que la sonicación genera una emulsión de finas gotas entre líquidos inmiscibles y favorece la extracción (Cortada, et al., 2011).

En este trabajo, se desarrolló y optimizó un método para la determinación de TBT, DBT y MBT en agua de mar utilizando una microextracción dispersiva líquido-líquido asistida por ultrasonido, con un líquido iónico y un surfactante como solventes de extracción, y fluorescencia para la detección.

Materiales y métodos

Todas las soluciones fueron preparadas usando reactivos de grado analítico y agua ultrapura (18.0 MΩ) producida por un sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, USA).

Soluciones de TBT, DBT y MBT ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) fueron preparadas disolviendo las cantidades apropiadas de TBTCl, DBTCl₂ y MBTCl₃ en metanol. Las soluciones de trabajo se prepararon diluyendo la solución en agua ultrapura.

Etanol, Tritón X-100, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim]PF₆), tetrafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim]BF₄) y morina fueron comprados a Merck (Darmstadt, Germany). La morina fue preparada en el día en metanol.

Las soluciones tampón fueron preparadas usando acetato de amonio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) y ácido acético en cantidades apropiadas, ambos adquiridos de Fluka (Bush, Switzerland).

Las extracciones asistidas por ultrasonido fueron llevadas a cabo usando un Sonics Vibra cell, VCX130 con una sonda de titanio (9.5 mm de diámetro, 130 W de poder nominal y 20 kHz de frecuencia). Un espectrofluorómetro Jasco FP6500, con una fuente de luz de descarga de xenón (150 W), y una celda de cuarzo de flujo de 150 μL fueron utilizados para obtener los espectros. Se realizó un espectro de emisión fijando la longitud de onda de excitación en 425 nm y la longitud de onda de emisión entre 440 y 650 nm. Una centrífuga Rolco 2036, un pH-metro Orion 710A y un agitador magnético con una placa caliente Cole Parmer model 4803-02 fueron utilizados.

10 mL de muestra o estándar se colocaron en un tubo de centrifuga seguido por 100 μL de la solución tampón, 300 μL de la solución de morina ($3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) y 500 μL de una mezcla de 4,75% (m/v) de líquido iónico y 6,90% (m/v) de surfactante en agua. El tubo se sumergió en un baño de agua caliente a 90°C y se le introdujo la sonda de ultrasonido. Se sonicó por 80s (59s cada ciclo) a 117 W de potencia. Luego, el tubo se centrifugó a 1400 G por dos minutos. Finalmente, se separaron las dos fases y a 50 μL de la fase rica en surfactante y líquido iónico se mezclaron con 60 μL de etanol. Esta solución, se colocó en la celda de flujo con ayuda de una jeringa y se midió la fluorescencia.

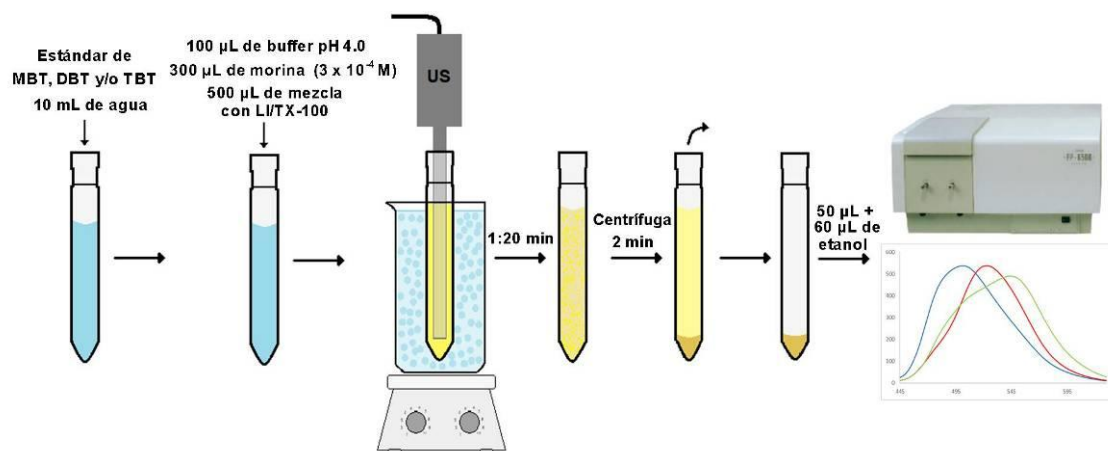


Figura 1: Procedimiento de la microextracción dispersiva líquida-líquida asistida por ultrasonido

Resultados

Para maximizar la eficacia de la extracción, se estudiaron los parámetros que podrían afectar este proceso. Debido a que el método se aplicó en agua de mar, las pruebas se realizaron con una solución de cloruro de sodio de 3.5%. Primeramente, se evaluó el solvente para la disolución de morina, su concentración y el volumen necesario. La morina es un flavonoide que forma un complejo fluorescente con los TBTs (Bravo, et al., 2013). Como solventes se evaluaron agua, etanol y metanol con concentraciones entre 3×10^{-4} y $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Se utilizó una solución metanólica con concentración $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para los experimentos siguientes. Se agregaron entre 200 y 500 μL de estas soluciones a 10 mL de muestra, escogiendo 300 μL como valor óptimo.

Otro de los parámetros más significativos, como se establece en la literatura (Arain, et al., 2015), es el pH, que cumple un rol muy importante tanto en la formación del complejo como en el proceso de extracción y en la señal fluorescente (Bravo, et al., 2013). El pH fue evaluado entre 3,0 y 5,0, siendo 4,0 el pH óptimo para la microextracción.

Como extractante se utilizó Tritón X-100 y se evaluaron dos líquidos iónicos que diferían en el anión. El [Bmim][BF₄] demostró mejores extracciones que el [Bmim][PF₆]. Además, se evaluó las concentraciones del líquido iónico y el surfactante en la mezcla con agua y la cantidad que se debía agregar para realizar la microextracción. Los valores óptimos fueron 4,75 y 6,90 % (m/v) para el líquido iónico y el surfactante, respectivamente, y se agregaron 500 μL .

También se evaluó el tiempo necesario de centrifugación para separar la fase acuosa de la fase rica en surfactante. Aunque en muchos trabajos se evalúa entre 5 y 10 minutos (Paleologos, 2005), en este trabajo, se evaluó entre 2 y 5 minutos. Sólo 2 minutos fueron suficientes, logrando un método más rápido.

Los valores óptimos (Tabla 1) obtenidos fueron agregar 300 μL de una solución metanólica de morina ($3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) y 500 μL de una mezcla de [Bmim][BF₄] y Tritón X-100 (4,75 y 6,90 % (m/v), respectivamente) a un pH de 4,0. El tiempo de centrifugación óptimo fue de 2 minutos.

Tabla 1: Parámetros estudiados en la microextracción y sus valores óptimos.

Parámetro	Intervalo	Óptimo	Unidad
Solvente de la solución	Agua – etanol – metanol	Metanol	
Concentración de morina	3×10^{-4} – 0,25	3×10^{-4}	mol L^{-1}
Volumen de morina	200 – 500	300	μL
pH	3,0 – 5,0	4,0	
Líquido iónico	[Bmim][PF ₆] – [Bmim][BF ₄]	[Bmim][BF ₄]	
Concentración de LI y	4,75 y 6,90 – 2,38 y 3,45	4,75 y 6,90	%(m/v)
Volumen de mezcla	300 – 500	500	μL
Tiempo de centrifugado	2 - 5	2	Minutos

El procedimiento se aplicó con resultados satisfactorios a muestras de agua de mar enriquecidas con $30 \mu\text{g Sn L}^{-1}$ de MBT, DBT y TBT, obteniendo recuperaciones de entre 88-95% con un RSD% menor al 15. El límite de detección para estos compuestos es de $0.9 \mu\text{g Sn L}^{-1}$.

Conclusiones

Se desarrolló un método rápido para la determinación de TBTs en aguas de mar. Se utilizaron solventes verdes y se aplicó una sonda de ultrasonido para acelerar el proceso. Se optimizaron los parámetros más importantes utilizando una solución de cloruro de sodio 3.5%.



Bibliografía

- Arain, M.S., Arain, S.A., Kazi, T.G., Afridi, H.I., Ali, J., Arain, S.S., Naeemullah, Brahman, K.D. y Mughal, M.A.**, 2015. Temperature controlled ionic liquid-based dispersive micro-extraction using two ligands, for determination of aluminium in scalp hair samples of Alzheimer's patients: A multivariate study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 137: 877-885.
- Bağda, E. y Tüzen, M.**, 2015. Determination of zirconium in water, dental materials and artificial saliva after surfactant assisted dispersive ionic liquid based microextraction. *RSC Advances*. 5(130): 107872-107879
- Bravo, M., Aguilar, L.F., Quiroz, W., Olivieri, A.C. y Escandar, G.M.**, 2013. Determination of tributyltin at parts-per-trillion levels in natural waters by second-order multivariate calibration and fluorescence spectroscopy. *Microchemical Journal*. 106: 95-101.
- Bravo, M.A., Parra, S., Vargas, C. y Quiroz, W.**, 2017. Determination of organotin compounds in sediment samples by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography–Pulsed flame photometric detection (DLLME-GC-PFPD). *Microchemical Journal*. 134: 49-53.
- Cortada, C., Vidal, L. y Canals, A.**, 2011. Determination of nitroaromatic explosives in water samples by direct ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*. 85(5): 2546-2552.
- European Directives:** EC European Parliament and Council Directive (2000/60/EC) of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy Off. J. L, 327 (1) (2000) 22/12/2000 y EC European Parliament and Council Directive (2008/105/EC) of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council).
- Furdek, M., Mikac, N., Bueno, M., Tessier, E., Cavalheiro, J. y Monperrus, M.**, 2016. Organotin persistence in contaminated marine sediments and porewaters: In situ degradation study using species-specific stable isotopic tracers. *Journal of hazardous materials*. 307: 263-273.
- Lagerström, M., Strand, J., Eklund, B. y Ytreberg, E.**, 2017. Total tin and organotin speciation in historic layers of antifouling paint on leisure boat hulls. *Environmental pollution*. 220: 1333-1341.
- Lemos, V.A., Santos, L.O. D., Silva, E.D.S. y Vieira, E.V.D.S.**, 2012. Spectrophotometric determination of mercury in water samples after preconcentration using dispersive liquid–liquid microextraction. *Journal of AOAC International*. 95(1): 227-231.
- Mattos, Y., Stotz, W.B., Romero, M.S., Bravo, M., Fillmann, G. y Castro, Í.B.**, 2017. Butyltin contamination in Northern Chilean coast: Is there a potential risk for consumers?. *Science of the Total Environment*. 595: 209-217.
- Paleologos, E.K., Giokas, D.L. y Karayannis, M.I.**, 2005. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 24(5): 426-436.
- Sabah, A., Bancon-Montigny, C., Rodier, C., Marchand, P., Delpoux, S., Ijjaali, M. y Tournoud, M.G.**, 2016. Occurrence and removal of butyltin compounds in a waste stabilisation pond of a domestic waste water treatment plant of a rural French town. *Chemosphere*. 144: 2497-2506.
- Quintas, P.Y., Oliva, A.L., Arias, A., Domini, C.E., Alvarez, M.B., Garrido, M. y Marcovecchio, J.E.**, 2016. Seasonal changes in organotin compounds in sediments from the Bahía Blanca Estuary. *Environmental Earth Sciences*. 75(8): 659.



ANÁLISIS PRELIMINAR DE LOS PROCESOS DE INTERACCIÓN FÍSICOQUÍMICO-BIOLÓGICOS EN LA ZONA DE DESLIZAMIENTO DE LA PLAYA DE PEHUEN-CO, PROVINCIA DE BUENOS AIRES

PRELIMINARY ANALYSIS OF THE PHYSICOCHEMICAL-BIOLOGICAL INTERACTION PROCESSES IN THE SURF ZONE OF PEHUEN-CO BEACH, BUENOS AIRES PROVINCE

Baleani, Carla Alejandra¹; Menéndez, María Clara¹; Piccolo, María Cintia^{1, 2}

¹ Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET) Bahía Blanca, Argentina, ² Universidad Nacional del Sur (UNS), Departamento de Geografía y Turismo, Bahía Blanca, Argentina.

cbaleani@iado-conicet.gob.ar

Resumen

El objetivo general fue analizar las variaciones temporales de los parámetros físico-químicos en la zona de deslizamiento de la playa de Pehuen Co para explicar la abundancia planctónica que la caracteriza. Se realizaron campañas mensuales entre diciembre-2016 y noviembre-2017. La temperatura del agua y la salinidad se midieron in situ. Se tomaron muestras de agua para la determinación de nutrientes inorgánicos disueltos, clorofila-a, material particulado en suspensión y materia orgánica particulada. Se colectaron muestras de zooplancton con red cónica (300 µm). Simultáneamente, se realizaron mediciones de la altura de olas, velocidad y dirección de la corriente litoral. Los resultados demuestran la influencia de los parámetros físico-químicos de la zona de deslizamiento en la Clorofila-a y la abundancia zooplanctónica. Un aumento en la velocidad del viento genera turbulencia, mayor altura de las olas, incremento de la velocidad de la corriente litoral y el ecosistema responde modificando la actividad biológica de la zona de deslizamiento.

Palabras clave: zona de deslizamiento, dinámica temporal, variables físicoquímicas, playa de arena.

Introducción

Las playas arenosas son ambientes dinámicos, caracterizados por amplias fluctuaciones en las condiciones ambientales debido al patrón de vientos regionales y locales, a la acción de las olas en su zona de deslizamiento, a las corrientes litorales, etc. La zona de deslizamiento se destaca por ser un hábitat de tránsito entre el océano y el continente convirtiéndose en un ambiente propicio para la cría de diversas especies planctónicas costeras debido a la gran productividad y el rápido acceso a las distintas fuentes de alimento (McLachlan y Defeo, 2017). Estas características hacen de la zona de deslizamiento, un ambiente único en la trama trófica de los ecosistemas costeros marinos (McLachlan, 1983). En nuestro país, el conocimiento de la dinámica de estos hábitats es muy escaso. El objetivo general de la investigación fue analizar las variaciones temporales de los parámetros físico-químicos en la zona de deslizamiento de la playa de Pehuen Co para explicar la abundancia planctónica que la caracteriza.

Materiales y Métodos

Se realizaron campañas mensuales en la playa de Pehuen Co entre Diciembre-2016 y Noviembre-2017. Las mediciones se efectuaron en una estación fija (39°00'19,55" S; 61°32'53,50" O) durante bajamar a una profundidad variable entre 0,7 a 1,2 m. La temperatura del agua, salinidad y pH se midieron *in situ* utilizando una sonda multisensor *Horiba-U10*[®]. Las muestras de zooplancton se colectaron con red cónica (300 µm) mediante arrastres a pie paralelos a la línea de costa (200 m). Simultáneamente se obtuvieron muestras de agua para la determinación de nutrientes inorgánicos disueltos: nitritos (NO₂⁻), nitratos (NO₃⁻), sílice disuelto (SiD) y fosfatos (PO₄³⁻), clorofila-a (Clo-a), material particulado en suspensión (MPS) y materia orgánica particulada (MOP). Se realizaron mediciones de la altura de olas, velocidad de la corriente litoral (VCL) y dirección de la corriente según el método empleado por Bustos *et al.* (2013). El zooplancton se observó con un microscopio estereoscópico y se calculó la

abundancia como el número de individuos por metro cúbico de agua filtrada a través de la red (ind. m^{-3}). Los nutrientes disueltos fueron obtenidos mediante métodos estandarizados descritos en APHA-AWWA-WEF (1998). Los NO_2^- y NO_3^- fueron determinados empleando un destilador Buchi por el método Kjeldahl. Los SiD y PO_4^{3-} fueron analizados utilizando un Espectrómetro de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), Shimadzu 9000 Simultáneo de Alta Resolución. La concentración de Clo-*a* fue estimada de acuerdo a los métodos indicados en APHA-AWWA-WEF (1998), usando un fluorómetro SLM-4800. Las muestras de agua fueron filtradas y almacenadas inmediatamente a -80°C , posterior a esto, la extracción del pigmento se realizó en acetona al 90%. En cuanto al MPS y MOP, estos se determinaron gravimétricamente, filtrando el agua en filtros GF/F previamente secados en estufa a $60\pm5^\circ\text{C}$ y en mufla a $530\pm5^\circ\text{C}$, respectivamente y luego pesados con balanza analítica.

Resultados y Discusión

Durante el período de estudio la temperatura media del agua en la zona de deslizamiento fue $16,23\pm5,3^\circ\text{C}$ con una amplitud térmica de 15°C demostrando una marcada variabilidad estacional típica de zonas templadas. La temperatura mínima y máxima fue 10°C (Ago-17) y 25°C (Feb-17), respectivamente. La salinidad media fue $32,4\pm0,79$ siendo la mínima 32 y la máxima 34 en los meses de verano (Feb-17, Ene-18, Feb-18 y Mar-18) por lo tanto se observó una gran variación salina en la zona de estudio. El pH fue alcalino con un valor medio de $8,2\pm0,63$, siendo el valor mínimo 7,09 (Ago-17) y el máximo 9,03 (Ene-17 y Feb-17). La abundancia zooplanctónica mostró un patrón estacional muy definido con valores máximos en los meses de Marzo ($2032,10 \text{ ind. m}^{-3}$) y Julio ($5424,93 \text{ ind. m}^{-3}$) siendo *Acartia tonsa* y *Paracalanus parvus* las especies dominantes, respectivamente. Los nutrientes inorgánicos disueltos variaron ampliamente a lo largo año. Los NO_2^- y NO_3^- presentaron un valor medio de $2,08\pm1,62 \mu\text{M}$, un mínimo de $0,79 \mu\text{M}$ en el invierno (Ago-17) y un máximo de $5,51 \mu\text{M}$ en verano (Ene-17) coincidiendo con el período de lluvias en la región (Fig. 1). SiD y PO_4^{3-} variaron en forma moderada a lo largo de todo el período de estudio. Estos fluctuaron entre un mínimo de $3,36 \mu\text{M}$ (Jul-17) y un máximo de $18,35 \mu\text{M}$ (May-17) para SiD y un mínimo de $0,1 \mu\text{M}$ y un máximo de $5,26 \mu\text{M}$ (Jul-17) para PO_4^{3-} . La concentración de Clo-*a* fue variable con un valor medio de $7,58\pm4,46 \mu\text{g L}^{-1}$ siendo los valores mínimos de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Feb-17) y los máximos de $16,95 \mu\text{g L}^{-1}$ (Nov-17). Estos valores coincidieron con los registrados en zonas de deslizamiento adyacentes al área de estudio (Menéndez *et al.*, 2016). Valores altos de Clo-*a* se observaron con máximos de NO_2^- , NO_3^- y de abundancia zooplanctónica (Marzo-17 y Julio-17). Sin embargo, el valor máximo de Clo-*a* se observó en el mes de Noviembre, coincidiendo con vientos fuertes provenientes del Norte con ráfagas que superaron los 40 km h^{-1} . Como resultado, se generaron olas de gran altura ($0,80 \text{ m}$) y fuertes velocidades de la corriente litoral ($1,05 \text{ m s}^{-1}$). Por lo tanto, se generó una resuspensión de la Clo-*a* depositada en el fondo de la zona de deslizamiento, situándola en la columna de agua a disposición de los consumidores primarios presentes en el área (Odebrecht *et al.*, 1995). En la Tabla 1 se muestran las alturas medias de las olas y las corrientes observadas en la zona de estudio. Estos resultados, que son típicos en la zona de deslizamiento, demuestran que los procesos de interacción físico-químico-biológicos son importantes en Pehuen Co. En particular se demostró que la acción de las olas, el viento y las corrientes generó un aumento de la Clo-*a*, resultados que se observaron en otros ambientes (Röhrig y García, 2003). El MPS osciló entre $45,25 \text{ mg L}^{-1}$ (Ene-17) y $444,86 \text{ mg L}^{-1}$ (Jul-17) resultando valores altos para el área de estudio. Los altos niveles de sedimentos se explican por la turbulencia generada por las olas y a eso se suma el aporte de sedimentos finos de la pluma proveniente del estuario de Bahía Blanca (Perillo y Cuadrado, 1990). Un ejemplo de estas condiciones se observó en el mes de Abril, donde el MPS presentó un valor de $354,16 \text{ mg L}^{-1}$ debido a los fuertes vientos provenientes del sudoeste con ráfagas superiores a 40 km h^{-1} dos días antes al momento del muestreo. Este MPS estaría compuesto en su mayoría por sedimento inorgánico proveniente de la turbulencia generada por el viento y las olas en la zona de deslizamiento, debido a que la Clo-*a* en ese momento fue baja ($3,49 \mu\text{g L}^{-1}$). Similarmente a los valores del MPS, la MOP resultó alta, con valores entre $1,82 \text{ mg L}^{-1}$ (Dic-17) y $69,11 \text{ mg L}^{-1}$ (Jul-17). En el período de medición las alturas de las olas, en promedio, no fueron altas ($0,39 \text{ m}$) siendo $0,8 \text{ m}$ la altura máxima registrada (Nov-17) y $0,2 \text{ m}$ la mínima (Dic. Jun. Ago-17). La VCL media fue $0,33 \text{ m s}^{-1}$ la máxima velocidad registrada en el período de medición fue $1,05 \text{ m s}^{-1}$ (Nov-17) y la mínima $0,05 \text{ m s}^{-1}$ (Feb-17). La dirección de la corriente litoral fue mayormente del Este (80%) siendo sólo el 20% de las mediciones del Oeste. En el

análisis de los resultados, cabe destacar que se consideró las variaciones típicas estacionales de la actividad biológica de la región.

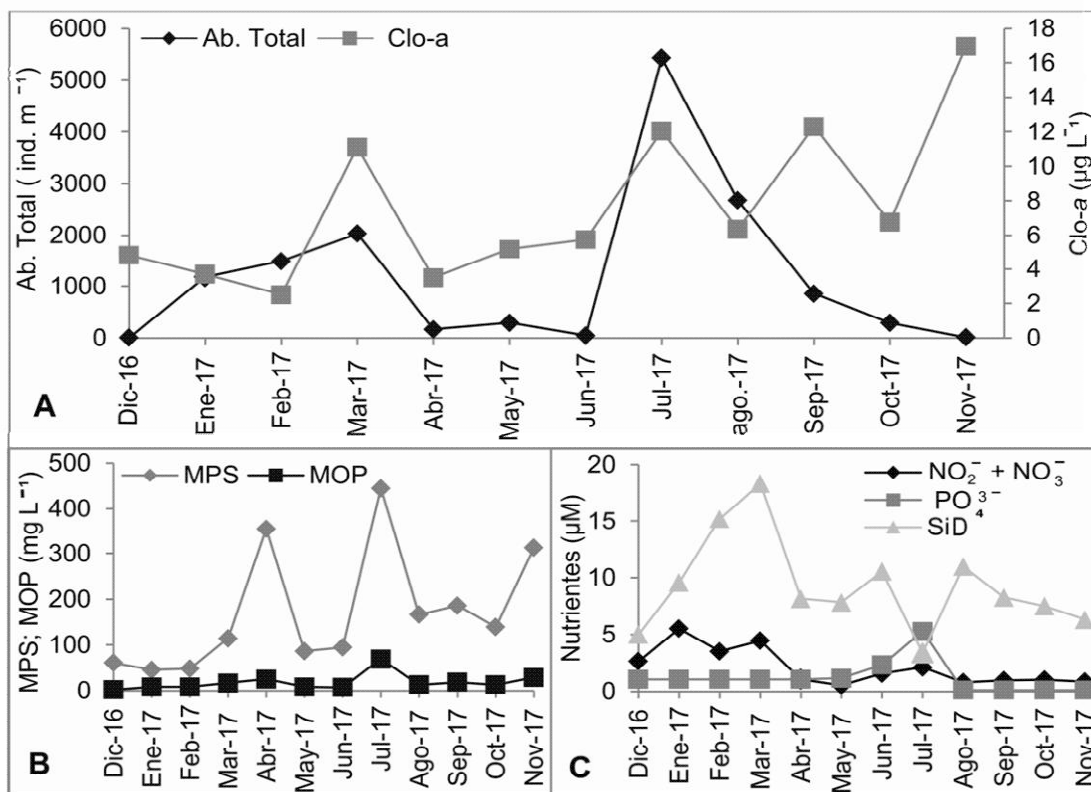


Figura 1. Variación mensual de la abundancia zooplanctónica y concentración de clo-a (A), MPS y MOP (B) y nutrientes inorgánicos disueltos (NO₂⁻ + NO₃⁻, PO₄³⁻ y SiD⁴) (C) durante el período de estudio en la zona de deslizamiento de Pehuen Co, Pcia. de Buenos Aires.

Tabla 1. Altura media de las olas (m) y velocidad de la corriente litoral (m s⁻¹) durante el período de estudio en la zona de deslizamiento de Pehuen Co, Pcia. De Buenos Aires.

Mes	Altura de ola (m)	VCL (m s ⁻¹)
Dic-16	0,2	0,5
Ene-17	0,4	0,4
Feb-17	0,4	0,05
Mar-17	0,4	0,34
Abr-17	0,53	0,3
May-17	0,5	0,33
Jun-17	0,2	0,21
Jul-17	0,3	0,13
Ago-17	0,2	0,16
Sep-17	0,3	0,23
Oct-17	0,5	0,26
Nov-17	0,8	1,05



Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran la influencia de los parámetros físico-químicos, típicos de la zona de deslizamiento en los valores de la Clo-*a* y la abundancia zooplanctónica. En particular, un aumento en la velocidad del viento genera turbulencia, mayor altura de las olas, incremento de la velocidad de la corriente litoral y el ecosistema responde modificando la actividad biológica de la zona generando cambios en la Clo-*a* y en la abundancia zooplanctónica residente. Podemos concluir estableciendo que no solo los nutrientes presentes en el área generan un aumento de la Clo-*a in situ* y como consecuencia un aumento de la abundancia zooplanctónica, sino también la hidrodinámica típica de la zona de deslizamiento, como las olas, las corrientes litorales producto de la intensidad del viento, dan como resultado la resuspensión de la Clo-*a* desde el fondo, poniéndola a disposición en la columna de agua.

Bibliografía

- APHA-AWWA-WEF**, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition. Washington, DC: American Public Health Association.
- Bustos, M. L., Huamantínco Cisneros, M. A., Perillo, G. M. E. y Piccolo, M. C.**, 2013. Métodos sencillos para la medición de perfiles de playa y observaciones costeras. Editorial de la Universidad Nacional del Sur, EDIUNS, p 55.
- McLachlan, A.** 1983. Sandy beaches ecology-A review. En: McLachlan, A. y Erasmus, T. (Eds.). Sandy beaches as ecosystems. The Hague, Dr. Junk Publishers, 766 pp.
- McLachlan, A. y Defeo, O.** 2017. The Ecology of Sandy Shores. 3rd Edition. London, United Kingdom: Elsevier Academic Press.
- Menendez, M.C., Fernández Severini, M.D., Buzzi, N.S., Piccolo, M.C., Perillo, G.M.E.** 2016. Assessment of surf zone environmental variables in a southwestern Atlantic Sandy beach (Monte Hermoso, Argentina, Environmental Monitoring and Assessment, 188: 1-12.
- Odebrecht, C., Segatto, A.Z., y Freitas, C. A.** 1995. Surf-zone chlorophyll a variability at Cassino Beach, southern Brazil, Estuarine Coastal and Shelf Science, 41: 81-90
- Perillo, G.M.E., y Cuadrado, D.G.** 1990. Nearsurface Suspended Sediments at Monte Hermoso Beach, Argentina: I. Descriptive Characteristics, Journal of Coastal Research, 6 (4): 981-990.
- Rörig, L. R., y Garcia, V.M.T.** 2003. Accumulations of the surfzone diatom *Asterionellopsis glacialis* (Castracane) round in Cassino Beach, southern Brazil, and its relationship with environmental factors, Journal of Coastal Research, 19: 167-177.



INTERACCIÓN ENTRE LOS METALES PESADOS Y LA QUITINA PRESENTES EN EL SESTON DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA

INTERACTION BETWEEN HEAVY METALS AND CHITIN PRESENT IN THE SESTON OF THE BAHÍA BLANCA ESTUARY

Villagran, Diana M.¹; Fernández Severini, Melisa.D.²; Abasto, Benjamín¹; Spetter, Carla.^{1, 2}.
Biancalana, Florencia.¹

¹ Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7,5, B8000FWB, Bahía Blanca, Pcia. de Buenos Aires, Argentina. ² Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

dvillagran@iado-conicet.gob.ar

Resumen

Se midieron las concentraciones de metales pesados y quitina en el seston del Estuario de Bahía Blanca (EBB). Se determinó la concentración de carbono orgánico particulado (COP) y material particulado en suspensión (MPS). El Cd, Cu y Zn presentaron mayores concentraciones en la fracción mayor de seston ($\geq 200 \mu\text{m}$) y Pb, Mn, Ni, Cr y Fe en la fracción menor de éste ($\leq 20 \mu\text{m}$). La mayor concentración de quitina se detectó en la fracción $\leq 20 \mu\text{m}$, junto con altos valores COP y MPS. Se detectaron diferencias entre las distintas fracciones en todos los metales pesados, COP y MPS, no así en la quitina. Correlaciones significativas se hallaron entre metales, COP y MPS, y este último con quitina. Entre los metales pesados y la quitina se halló una posible interacción, destacándose la quitina como posible agente de retención de metales pesados en el seston del EBB.

Palabras Claves: Metales traza, biopolímero, plancton, materia particulado en suspensión.

Introducción

Los metales pesados, si bien son constituyentes naturales de la corteza terrestre, son sumamente tóxicos y persistentes dado que una vez que ingresan al cuerpo de agua receptor, no se modifican fácilmente en sustancias químicas inocuas. Algunos de ellos, son considerados esenciales para el metabolismo de los organismos mientras que en exceso todos los metales pesados son tóxicos (Caussy *et al.*, 2003).

La quitina, polímero estructural constituido por β -(1-4)-poly-N-acetil d-glucosamina (NAG), es junto con la celulosa, uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza (Montgomery *et al.*, 1990), siendo un componente importante de crustáceos, algas verdes, hongos, entre otros organismos (Gooday, 1990). Además, es un polisacárido no tóxico, biodegradable y adsorbente de contaminantes (ej. metales pesados) debido a la presencia de un grupo amino en cada monómero de glucosa. Por ello, este polímero se suele utilizar en la depuración de aguas residuales provenientes de procesos industriales tales como la fabricación de baterías, pinturas y pigmentos, curtiembres, imprentas e industria fotográfica (Anastopoulos *et al.*, 2017, Jaafarzadeh *et al.*, 2015). A su vez, la quitina es un componente del seston que proviene de procesos de producción por parte de los organismos (nano- y microplacton, y mesozooplacton) y/o que esta como compuesto refractario constituyente de la materia orgánica presente.

La interacción entre el seston (material vivo y no vivo que flota en el agua) y los metales pesados es de gran importancia, ya que las partículas que componen al seston pueden actuar como adsorbente de los metales pesados. De esta manera, el seston, y la quitina como componente de éste, actúa como nexo para la transferencia de metales pesados entre la columna de agua, los sedimentos de fondo y la cadena trófica.

El objetivo principal del presente trabajo fue determinar la concentración de algunos metales pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), quitina, carbono orgánico particulado (COP) y material particulado en suspensión (MPS) en distintas fracciones de seston del EBB. Así como también, establecer la relación entre los metales pesados, la quitina, COP y MPS.

Materiales y Métodos

Se realizaron muestreos mensuales en Puerto Cuatrerros, estación interna del EBB (30° 30' - 39° 25'S; 61° 15' - 63° 00' O), desde agosto 2014 hasta febrero 2015. Las muestras de seston fueron obtenidas mediante arrastres horizontales utilizando una red cónica de 20 µm de poro y 15,5 cm de boca, y de 60 y 200 µm de poro, y 30 cm de boca. Se tuvieron en cuenta las siguientes fracciones de seston: ≤ 20 µm (nanoplancton: bacteria y hongos), 20-200 µm (microplancton: 20-60 µm fitoplancton y 60-200 microzooplancton) y ≥ 200 µm (mesozoplancton).

Para la determinación del contenido de metales pesados en las distintas fracciones de seston las muestras se filtraron por vacío a través de una membrana de ésteres de celulosa (0,45 µm). Luego, los filtros fueron secados hasta peso constante y posteriormente pesados en balanza analítica para obtener por diferencia de pesadas el peso de cada muestra. A continuación se realizó una digestión ácida de filtros con 5 mL de HNO₃ concentrado y 1 mL de HClO₄ concentrado en baño de glicerina a 110 ± 10°C hasta obtener un extracto de aproximadamente 1 mL. Por último, las concentraciones de metales fueron determinadas utilizando un ICP-OES Optima 2100 DV Perkin Elmer.

La determinación de quitina se realizó siguiendo el método modificado de WGA-FITC (Montgomery *et al.*, 1990). Las muestras fueron filtradas por vacío, utilizando filtros de fibra de vidrio de 0,7 µm. Se determinó el MPS (mg L⁻¹) en forma gravimétrica después de secar los filtros hasta peso constante a 50°C. También, se determinó COP (mg L⁻¹) de cada fracción siguiendo el protocolo de Strickland and Parsons (1968), utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Jenway 6715.

Se realizó un ANOVA doble para cada metal pesado, quitina, COP y MPS con el objetivo de evaluar si existen efectos en la concentración de estos debido a los meses de muestreo (factor 1) y a las distintas fracciones del seston (factor 2) por separado. Previo a la aplicación del análisis de varianzas, para cumplir con los supuestos de normalidad y homocedasticidad, se efectuaron las siguientes transformaciones: ln para el Cd, Cu, Pb, MPS y quitina y log₁₀ (x+1) para COP. También, se aplicó correlación de Spearman, en este caso por tener muchas variables con distinta naturaleza, para determinar las correlaciones entre metales pesados, quitina, COP y MPS.

Resultados

En la Tabla 1 se detallan los valores medios de las concentraciones de Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Fe, y en la Tabla 2 se dan los promedios de quitina, COP y MPS en seston de Puerto Cuatrerros.

Tabla 1. Las concentraciones de metales pesados (mg g⁻¹ peso seco) (valor medio ± ES) en las distintas fracciones de seston del EBB (en gris se detallan las concentraciones más altas de los metales pesados encontradas en las fracciones del seston).

Metales pesados	Mesozoplancton	Microzooplancton	Nanoplancton
Cd	0,86 ± 0,24	0,06 ± 0,01	0,28 ± 0,04
Cu	37 ± 7,07	17,75 ± 1,71	22,38 ± 2,34
Pb	5,49 ± 2,18	5,75 ± 0,54	17,84 ± 8,40
Zn	160,22 ± 58,96	48,43 ± 7,00	90,29 ± 11,70
Mn	206,70 ± 58,96	376,28 ± 36,36	553,17 ± 35,54
Ni	10,80 ± 2,01	9,69 ± 1,30	11,89 ± 0,60
Cr	6,96 ± 1,71	8,82 ± 0,72	13,12 ± 2,06
Fe	11669,97 ± 3263,68	19696,46 ± 2038,49	27827,03 ± 2819,05

Tabla 2. Las concentraciones de quitina, COP y MPS (mg L^{-1}) (valor medio \pm ES) en las distintas fracciones de seston del EBB.

Seston	Mesozooplankton	Microplankton		Nanoplankton
		(60-200 μM)	(20-60 μM)	
Quitina	$0,003 \pm 0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,004 \pm 0,001$	$0,05 \pm 0,02$	1,91
COP	$0,006 \pm 0,004$	$0,001 \pm 0,001$	$0,003 \pm 0,002$	$3,42 \pm 0,35$
MPS	$0,04 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,07$	$95,35 \pm 19,99$

En la fracción mayor del seston, la que corresponde al mesozooplankton ($\geq 200 \mu\text{m}$), se detectaron las mayores concentraciones de Cd, Cu y Zn (Tabla 1). El resto de los metales presentaron concentraciones altas en la fracción menor de éste ($\leq 20 \mu\text{m}$), coincidiendo esto con las mayores concentraciones del COP y MPS, y asimismo de quitina aunque solo fue detectada en el mes de agosto de 2014 (Tabla 2). Además, según el test de ANOVA doble, se detectaron diferencias significativas entre las distintas fracciones para todos los metales ($p \leq 0,05$). La concentración de COP y MPS también presentó diferencias significativas entre fracciones ($p \leq 0,05$) no así la quitina ($p \geq 0,25$). En la Tabla 3 se expone los valores de p ($p \leq 0,05$ significativo) de las correlaciones de Spearman entre las distintas variables.

Tabla 3. Valores de p de las correlaciones de Spearman. En gris se detallan las correlaciones significativas ($p \leq 0,05$ significativo).

Rho de Spearman	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	COP	MPS
Cd										
Cu	0,00									
Pb	0,14	0,04								
Zn	0,00	0,00	0,09							
Mn	0,18	0,07	0,00	0,15						
Ni	0,24	0,01	0,00	0,02	0,00					
Cr	0,68	0,71	0,00	0,79	0,00	0,00				
Fe	0,36	0,05	0,00	0,29	0,00	0,02	0,00			
COP	0,13	0,63	0,02	0,45	0,03	0,76	0,08	0,04		
MPS	0,43	0,89	0,10	0,94	0,04	0,95	0,17	0,07	0,00	
Quitina	0,81	0,81	0,47	0,68	0,31	0,95	0,75	0,56	0,88	0,03

Discusión y Conclusiones

De los resultados anteriores se desprende la presencia de metales pesados en todas las fracciones de seston, siendo la fracción menor (≤ 20 y $20-60 \mu\text{m}$) la que presenta mayor concentración de Pb, Mn, Ni, y Fe. También, en esta fracción, el COP, el MPS, y la quitina presentan mayores concentraciones.

Se sabe que la contribución de quitina al COP y al MPS, en la fracción de menor de seston, se relaciona con la dinámica de partículas pequeñas provenientes de procesos tales como la muda de las cutículas y la senescencia de los organismos planctónicos además del aporte por parte de organismos como diatomeas, bacterias y hongos, lo cual en su totalidad resulta en una contribución continua de quitina al COP y al MPS (Alldredge y Gotschalk 1990; Biancalana *et al.*, 2018). En este sentido, los metales pesados previamente nombrados, y que a su vez presentan una relación estrecha entre ellos, están asociados con el material orgánico e inorgánico en suspensión dentro de los sistemas marinos (Fernandez-Severini *et al.*, 2017, 2018; Helali *et al.* 2016). Por ende, podría inferirse que por medio de procesos de adsorción los metales pesados son en parte capturados también por la quitina presente en el seston.

A su vez, las correlaciones entre metales pesados con el COP y el MPS, y este último con la quitina nos indican que hay una interacción entre éstos y que quizás tengan una dinámica similar controlada por factores ambientales (vientos, mareas, etc) y biológicos (patrón estacional y abundancia del plancton), ya observado por separado en este sistema (Biancalana *et al.*, 2018; Fernandez-Severini *et al.*, 2017).

En relación con la fracción mayor del seston, que corresponde al mesozooplankton constituido mayormente por copépodos (ej: *Acartia tonsa* y *Eurytemora americana*), fuentes de quitina en el EBB (Biancalana *et al.*, 2018), las mayores concentraciones de Cd, Cr y Zn halladas estarían



indicando procesos de acumulación de éstos dada por la absorción en fase disuelta o por la ingesta de material orgánico e inorgánico en suspensión (COP y MPS) (Reinfelder y Fisher 1991; Wang y Fisher 1998). Otro proceso que estaría interactuando es la adsorción en superficie, por lo cual el biopolímero quitina es utilizado en procesos de extracción de metales pesados en soluciones acuosas. (Jaafarzadeh *et al.*, 2017).

Conclusión

A partir de este estudio preliminar es posible destacar la importancia de la quitina en el seston del EBB, como posible agente de retención y transporte de metales pesados, siendo ambos componentes los constituyentes mayores de la fracción menor del seston de dicho sistema. De esta manera se evidencia la posible capacidad de adsorción de metales pesados por este polímero en sistemas acuáticos. Además, y considerando la fracción mayor del seston, se propone la realización de estudios futuros sobre la utilización de quitina producida por parte de los organismos mayoritarios-copépodos como posible agente de retención de metales en tratamientos de aguas residuales e industriales.

Bibliografía

- Allredge, A.L. y Gotschalk, C.C.**, 1990. The relative contribution of marine snow of different origins to biological processes in coastal waters. *Continental Shelf Research*. 10:41-58.
- Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Bikiaris, D.N. y Kyzas, G.**, 2017. Chitin Adsorbents for Toxic Metals: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. 18(114):1-11.
- Biancalana, F., Fernandez-Severini, M.D, Villagran, D.M., Berasategui, A.A, Tartara, M.T., Spetter, C.V., Guinder, V., Marcovecchio, J.E., Lara, R.J.**, 2018. Assessment of chitin variation in seston of a temperate estuary (Bahía Blanca, Argentina). *Environmental Earth Sciences*. 78(4): 1-14.
- Caussy, D., Gochfeld, M., Gurzau, E., Neagu, C. y Ruedel, H.**, 2003. Lessons from case studies of metals: Investigating exposure, bioavailability, and risk. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 56: 45-51.
- Fernández Severini, M.D., Villagran, D.M., Biancalana, F., Berasategui, A.A., Spetter, C.V., Tartara, M.N., Menéndez, M.C., Guinder, V.A. y Marcovecchio, J.E.**, 2017. Heavy Metal Concentrations Found in Seston and Microplankton from an Impacted Temperate Shallow Estuary along the Southwestern Atlantic Ocean. *Journal of Coastal Research*. 33(5): 1196-1209.
- Fernández Severini, M.D., Carbone, M.E., Villagran, D.M. y Marcovecchio, J.E.**, 2018. Toxic metals in a highly urbanized industry-impacted estuary (Bahia Blanca Estuary, Argentina): spatio-temporal analysis based on GIS. *Environmental Earth Sciences*. 77(393): 1-19.
- Gooday, G.W.**, 1990. The ecology of chitin degradation. *Advances in Microbial Ecology*. 11:387-430.
- Helali, M.A., Oueslati, W., Zaaboub, N., Added, A. y Aleya, L.**, 2016. Chemical speciation of Fe, Mn, Pb, Zn, Cd, Cu, Co, Ni and Cr in the suspended particulate matter off the Mejerda River Delta (Gulf of Tunis, Tunisia). *Journal of African Earth Sciences*. 118:35-44.
- Jaafarzadeh, N., Mengelizadeh, N., Takdastan, A., Farsani, M.H., Niknam, N., Aalipour, M., Hadei, M. u Bahrami, P.**, 2015. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto chitin. *International Journal of Environmental Health Engineering*. 4, 1: 1-8.
- Montgomery, M.T., Welschmeyer, N.A. y Kirchman, D.L.** 1990. Simple assay for chitin: application to sediment trap samples from the subarctic Pacific. *Marine Ecology Progress Series*. 64(3):301-308.
- Reinfelder, J.R. and Fisher, N.S.**, 1991. The assimilation of elements ingested by marine copepods. *Science*. 251:794-796.
- Strickland, J.D.H. y Parsons, T.R.**, 1968. A Practical Handbook of Seawater Analysis. Ottawa: Bulletin Fisheries Research Board of Canada, Bulletin 167, 311p.
- Wang, W.X. y Fisher, N.S.**, 1999. Delineating metal accumulation pathways for marine invertebrates. *Science of the Total Environment*. 237(238): 459-472.



DETECCIÓN Y NIVELES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPS) EN CUATRO ESPECIES DE PECES DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA, ARGENTINA

OCCURRENCE AND LEVELS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) IN FOUR FISH SPECIES FROM THE BAHÍA BLANCA ESTUARY, ARGENTINA

Arias, Andrés^{1,2}; Ana C., Ronda^{1,2}; Ana L., Oliva¹; Tatiana, Recabarren¹; Lautaro, Girones¹; Melina, Orazi¹; Gabriela, Blasina^{1,2}; Andrea, Lopez Cazorla^{1,2}; Norma, Tombesi²; Jorge E., Marcovecchio¹

¹IADO, Instituto Argentino de Oceanografía, CONICET, ²Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química Area III, Bahía Blanca, Argentina

aharias@iado-conicet.gov.ar

Resumen

*El Estuario de Bahía Blanca permanece bajo una alta y constante presión antrópica; para la evaluación de su impacto dieciséis Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) fueron analizados en ejemplares de saraquita (*Ramnogaster arcuata*), pescadilla de red (*Cynoscion guatucupa*), corvina rubia (*Micropogonias furnieri*) y gatuzo (*Mustelus schmitti*) capturados en muestreos estacionales (2015-2016) en dos sitios del estuario. Considerando todas las especies y clases, la concentración media de la sumatoria de los 16 HAPs (Σ HAPs) fue 35.8 ppb (peso húmedo, $n=60$, $SD= 51.5$ ppb), variando de “no detectable” (<0.01 ppb) a 325.17 ppb. En general, las concentraciones de Σ HAPs en todas las especies estudiadas fueron menores a 100 ppb y fueron mayores en los juveniles que en los adultos. Saraquita fue la especie que presentó la mayor carga de HAPs. El 5% de las muestras analizadas se hallaron por sobre los niveles de seguridad o screening (USEPA).*

Palabras clave: HAPs, Estuario de Bahía Blanca, Contaminación marina.

Introducción

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) son una serie de compuestos orgánicos persistentes (vida media > 6 meses) constituyentes naturales del petróleo crudo, que conforman una fracción de hasta el 20% del total de sus hidrocarburos. También resultan de los procesos de combustión incompleta a alta temperatura de diversos tipos de materia orgánica. Este grupo de compuestos, entre todos los hidrocarburos, es potencialmente el más tóxico (WHO, 2000). Anualmente, aproximadamente 6,1 millones de toneladas métricas de productos derivados del petróleo y su combustión, previo paso a través de las zonas costeras, van a dar al océano (Fingas, 2010). La mayor proporción de estos hidrocarburos deriva de fuentes antropogénicas; si bien los grandes derrames de petróleo son impactantes para la sociedad en general, el medio marino es víctima de atropellos silenciosos y constantes con consecuencias mucho más graves, como son la eliminación de gases de los barcos o el vertido de lubricantes usados. En el estuario de Bahía Blanca las fuentes de este tipo son abundantes debido a que en sus costas se emplazan grandes ciudades como Bahía Blanca y Punta Alta (370000 habitantes en total, INDEC 2010), grandes puertos comerciales e industriales de aguas profundas (Puertos Rosales, Ingeniero White y Galván) y parques industriales y petroquímicos. Al mismo tiempo, es un área de gran productividad biológica, sirve como área de reproducción y cría para varias especies comerciales y ha sido declarada como reserva natural de usos múltiples por la RAMSAR (2012). Para conocer la distribución de los contaminantes en los peces del estuario de Bahía Blanca y su potencial impacto en la salud pública y en el ecosistema, se relevaron los niveles, frecuencia y potencial toxicidad de HAPs en cuatro especies de captura común, tres de ellas de importancia comercial, en el estuario de Bahía Blanca.

Materiales y Métodos

Se realizaron muestreos estacionales entre junio de 2015 y marzo de 2016 en dos sitios del estuario de Bahía Blanca: Canal del Embudo y Puerto Galván. Se colectaron un total de 2624 individuos separados en 64 pools representativos de todas las clases, especies y sitios. En el laboratorio se separó el tejido muscular, se homogeneizó y liofilizó. Las muestras secas se extrajeron en dispositivos Soxhlet (8 hs), utilizando Metanol. Luego se saponificaron en caliente con KOH (0,1M) durante 2 horas. Una vez frío se extrajeron con hexano en ampollas de decantación. El volumen de los extractos se redujo (Rotavap) hasta aproximadamente 5 mL, se introdujeron en columnas de limpieza (silicagel/alúmina) y se evaporaron bajo corriente de N₂ hasta 1 mL (EPA 3540C y IOC N° 20, UNEP, 1992). Previo al análisis cromatográfico, se adicionó a cada muestra Benzo-a-pireno-d12 a fines de evaluar la correspondiente recuperación. Los extractos se analizaron por cromatografía gaseosa capilar y espectrometría de masas (GC Hewlett-Packard 68906C/MS Hewlett-Packard 5972, adheridos al Sistema Nacional de Espectrometría de Masas). Durante el análisis cromatográfico la columna utilizada fue HP-5MS, 30 m; 0,25 mm d.i.; 0,25 µm espesor de capa, el gas acarreador fue Helio y el espectrómetro de masas fue operado en el modo de impacto de electrones (EIM, del inglés "electron impact mode") (70 eV). Las muestras fueron inyectadas en modo "sin purga" a 250° C y el programa de temperaturas utilizado fue el siguiente: Temperatura inicial: 70° C (2 min), calentamiento hasta 150° C a una tasa de 30° C min⁻¹, calentamiento hasta 310° C a una tasa de 4° C min⁻¹; finalmente 310° C durante 10 min. Los HAPs fueron monitoreados a partir de espectrómetro de masas en modo de iones seleccionados (SIM, del inglés: Selected Ion Monitoring). Cada HAP fue confirmado mediante su tiempo de retención y la abundancia de sus iones de cuantificación en relación a los obtenidos por estándares auténticos de HAPs certificados. Los HAPs evaluados fueron: Naftaleno (Na), Acenaftileno (Ac), Acenafteno (Ace), Fluoreno (Fl), Antraceno (An), Fenantreno (Phe), Fluoranteno (Flu), Pireno (Py), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (Cr), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Dibenzo(ah)antraceno (DBA), Benzo(ghi)perileno (BghiP), Indeno-pireno (IP). La cuantificación se realizó mediante el método de estándar externo. Durante el análisis se implementaron blancos de método, blancos instrumentales y blancos de solvente. Las concentraciones de HAPs en peso seco fueron transformadas a peso húmedo considerando el porcentaje de agua de los peces.

Para cuantificar el riesgo carcinogénico de ingesta de HAPs a partir del tejido de peces, se utilizaron los TEF (Toxicity Equivalent Factor) de cada HAP en relación al BaP, de manera de estimar la concentración equivalente de BaP (BaPeq). El BaPeq se define como la concentración de Total HAPs equivalente a BaP calculada según la ecuación (1), donde TEF_i es el factor de carcinogenicidad equivalente para cada compuesto particular y C_i su concentración en la matriz.

$$\text{BaPeq} = \sum \text{TEF}_i \times C_i \quad (1)$$

Al obtener el valor de BaPeq, es posible comparar con los valores de *screening* de BaPeq para ΣHAPs de peces para consumo humano sugeridos por la USEPA (2000) y calculados para cada región de acuerdo al consumo local. Por ejemplo, Zhao et al. (2014), calcula un valor de "screening" de BaPeq para el estilo de dieta asiática de 0,67 ppb (p.h.). De acuerdo a las estimaciones nacionales, el consumo de pescado (en tendencia creciente en los últimos años) se calcula en 9 Kg *per cápita* (Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca), lo cual implica un consumo de 750g de pescado mensual por persona. Para estos valores, el valor de *screening* calculado de acuerdo a USEPA (2000) es un rango de 3,2 ppb hasta 4,3 ppb (p.h.).

Resultados y discusión

Considerando todas las especies y tallas, la variable ΣHAPs (sumatoria de las concentraciones de 16 compuestos analizados) evidenció un valor medio de 35,8 ppb (peso húmedo, n=60, SD= 51,5 ppb), variando entre el valor "no detectable" (<0.01 ppb; N.D.) y un máximo de 325,17 ppb.

En términos de frecuencia, las especies analizadas evidenciaron mayoritariamente valores por debajo de las 100 ppb. El orden de especies con mayor concentración de HAPs fue el siguiente: Saraquita > Corvina > Pescadilla > Gatuzo.

Tabla 1. Promedio general de concentraciones de HAPs por especie incluyendo todas las fases juveniles y sitios de muestreo.

Especie	n° de muestras (n° de juveniles; n° de adultos)	Media de Σ PAHs (ppb, p.h.)
Corvina rubia (<i>Micropogonias furnieri</i>)	13 (12;1)	37,4
Pescadilla de red (<i>Cynoscion guatucupa</i>)	26 (12;14)	27,3
Saraquita (<i>Ramnogaster arcuata</i>)	12 (5;7)	49,6
Gatuzo (<i>Mustelus schmitti</i>)	13 (2;11)	15,1
Media General	16 (7,7;8,25)	35,8

Saraquita fue la especie que presentó, en promedio, mayores niveles de HAPs. Esta especie no tiene importancia comercial, sin embargo es la única que desarrolla todo su ciclo de vida hasta su etapa adulta en el área de estudio, lo que la convierte en un buen indicador del estuario. La hipótesis inmediata es que sus concentraciones musculares de HAPs responden a que esta especie se encuentra *per se* más expuesta a los vertidos/deposiciones de origen antropogénico en relación a las demás.

De acuerdo a la fase etárea de los ejemplares, con excepción de la especie gatuzo, las especies juveniles evidenciaron mayor acumulación de HAPs que las adultas. Por un lado, de acuerdo a su ciclo biológico, ya que, para las especies estudiadas, toda la etapa de cría, desde la eclosión hasta llegar a juveniles, se completa dentro del área de estudio lo cual aumenta el tiempo de exposición a posibles contaminantes de alcance local y regional. Por el contrario, los individuos adultos poseen un régimen de ingreso, estadía y egreso del estuario que depende de varios factores, entre ellos, la disponibilidad y abundancia de alimento (López Cazorla, 2004).

Por otro lado, algunos HAPs pueden ser metabolizados (al menos parcialmente) por sistemas detoxificadores superiores como el Citocromo P450/EROD presente en muchas especies de peces marinos. Dicho sistema alcanza su madurez en las etapas adultas del individuo, por lo tanto, esto podría explicar los mayores niveles de HAPs en juveniles vs. ejemplares adultos.

Al cuantificar el riesgo carcinogénico del hombre por ingesta de músculos de peces contaminados con HAPs a partir de la comparación del BaPeq (calculada según la ecuación (1)) adecuado al consumo local con los índices sugeridos por la USEPA (2000), un rango de 3,2 ppb hasta 4,3 ppb (p.h.), se determinó que el 5% de las muestras se encuentran por sobre los niveles de seguridad o screening (Figura 1) y que la media general fue de 0,290 ppb (p.h.).

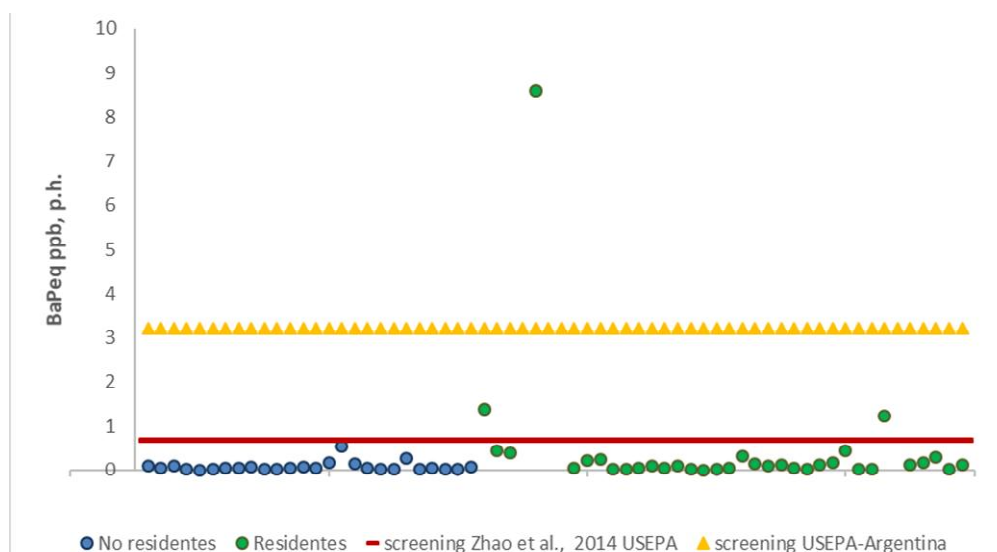


Figura 1. BaPeq de 60 muestras de peces en este estudio, indicando puntuaciones individuales y los diferentes valores de *screening* sugeridos. Residentes: juveniles de todas las especies y adultos de saraquita. No residentes adultos de pescadilla, corvina y gatuzo.



Conclusiones

Las cuatro especies bajo estudio evidenciaron trazas de HAPs en los músculos, siendo mayores las cargas en los juveniles y en la especie que cumple todo su ciclo de vida en el estuario (saraquita).

Los niveles de riesgo tóxico por HAPs para el consumo de peces se mantuvieron dentro de los niveles de seguridad.

Bibliografía

- Fingas, M.**, 2010. Oil spill science and technology: prevention, response, and clean up. 1st ed. Elsevier Inc. USA.
- López Cazorla, A.**, 2004. Peces. Ecosistema del estuario de Bahía Blanca. Instituto Argentino de Oceanografía, Bahía Blanca, 191-201.
- Nisbet, I.C.T. y Lagoy, P.K.**, 1992. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16: 290-300.
- UNEP/IAEA.**, 1982. United Nations Environment Programme / International Agency of Energy Atomic. *Determination of DDT's, PCB's and other hydrocarbons in marine sediments by gas liquid chromatography*. Reference methods for marine pollution studies. No. 17.
- US EPA.**, 2000.a. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. United States Environmental Protection Agency. EPA 823-B-00-008. November 2000.
- WHO.**, 2000. Air quality guidelines for Europe, 2nd edition. Part II. Evaluation of human health risks, five. Organic pollutants, 5.9 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).
- Zhao, Z., Zhang, L., Cai, Z., Chen, Y.**, 2014. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues in several tissues of edible fishes from the largest freshwater lake in China, Poyang Lake, and associated human health risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 104 (2014) 323-331.



ESTUDIO DE LINEA DE BASE SOBRE LA DINÁMICA DE NUTRIENTES EN UNA PLANICIE DE MAREA DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA PREVIO A LA INSTALACION DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE DESECHOS CLOACALES.

BASELINE STUDY ON MACRONUTRIENT DYNAMIC IN A TIDAL FLAT OF BAHIA BLANCA ESTUARY PREVIOUS TO THE INSTALLATION OF SEWAGE TREATMENT

Spetter, C. V.^{1,2}; Fernández E.M.^{1,2}; Carbone, E.³; Negrin, V.^{1,4}; Arlenghi, J.H.¹; Marcovecchio, J.E.^{1,5,6}; Freije, R.H.²

¹Instituto Argentino de Oceanografía (CONICET/UNS), Bahía Blanca, Argentina,

²Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina,

³Departamento de Geografía, UNS, Bahía Blanca, Argentina, ⁴Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, UNS, Bahía Blanca, Argentina, ⁵Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Bahía Blanca, Bahía Blanca, Argentina, ⁶Universidad FASTA, Mar del Plata, Argentina

cspetter@iado-conicet.gob.ar

Resumen

El estuario de Bahía Blanca (EBB) es considerado moderadamente eutrófico debido al contenido de nutrientes y clorofila en el agua superficial. El objetivo del presente trabajo fue evaluar la dinámica de los macronutrientes disueltos en agua superficial (AS) y en agua intersticial (PW-I: 0 – 3 cm de prof. y PW-II: entre 3-6 cm de prof.) en una planicie de marea no vegetada de la zona interna del EBB previo a la instalación de una planta de tratamiento de desechos cloacales. Los valores medios de NO_2^- y NO_3^- en AS fueron significativamente mayores que en PW-I y PW-II; mientras que, NH_4^+ y DSi presentaron niveles significativamente mayores en PW-II que en AS y, para el caso de los DSi , que en PW-I. La concentración de PO_4^{3-} no mostró diferencias estadísticamente significativas entre AS y PW. Nuestros resultados muestran el rol del agua intersticial como fuente de nutrientes hacia la columna de agua, la importancia de algunos procesos que gobernaron la dinámica de nutrientes en el EBB previo a la instalación de dicha planta, y servirán como línea de base para futuros estudios tanto en la zona de estudio como a nivel global.

Palabras clave: Macronutrientes, agua superficial e intersticial, desechos cloacales, estuario.

Introducción

Las planicies de marea son ambientes altamente productivos; allí, el intercambio de nutrientes en la interface agua-sedimentos cumple un rol fundamental en el ciclo de nutrientes en ambientes costeros, turbios y poco profundos (Sakamaki et al., 2006). Una alta carga de nutrientes en este tipo de ambientes puede causar serios problemas de eutrofización, especialmente originados por cambios en la concentración de compuestos de nitrógeno y fósforo (Richardson and Jørgensen, 1996).

El estuario de Bahía Blanca (EBB) es un sistema marino costero templado, altamente turbio, del tipo mesomareal (Piccolo et al. 2008); se lo considera moderadamente eutrófico, en función de sus niveles de macronutrientes disueltos y clorofila (IADO, 2016). La amplitud media de la marea en los puertos de Ing. White y Galván (zona más interna) es de 3,8 y 2,7 m en sicigia y cuadratura, respectivamente (Perillo y Piccolo, 1991). Sus márgenes incluyen grandes planicies de marea de composición principalmente limo-arcillosa y parcialmente vegetadas por halófitas (Perillo y Piccolo, 1991; Botté 2005). En el veril norte del Canal Principal del EBB se encuentran ubicados varios puertos, ciudades (>350000 hab) e industrias. El uso del suelo de esta región esta además asociado con una intensa actividad agrícola-ganadera. La zona interna del EBB recibe el aporte de agua dulce principalmente, del río Sauce Chico y el arroyo Napostá Grande que descargan en la cabecera del mismo con una media anual de 1,9 y 0,8 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, respectivamente (Piccolo et al, 2008). Además, en 2008 se inauguró una planta de tratamiento

de líquidos cloacales denominada “Tercera Cuenca”, producto de una nueva construcción dada la ampliación de la red cloacal de la ciudad de Bahía Blanca puesto que hasta ese momento la zona norte y noroeste de la ciudad solo contaba con pozos domiciliarios. Su mal funcionamiento generó abundante presencia de *Escherichia coli* determinando el cierre de la temporada estival 2009 – 2010 del “Balneario Maldonado” (Baldini y Cubitto, 2010). Luego, se han observado concentraciones elevadas de orto-fosfatos y amonio en una estación de muestreo localizada en el Canal Principal en un sitio cercano a la descarga cloacal (IADO 2016 y Spetter datos aun no publicados).

El objetivo del presente trabajo fue evaluar la dinámica de los macronutrientes disueltos en agua superficial (AS) y en agua intersticial (PW-I: 0 – 3 cm de prof. y PW-II: entre 3-6 cm de prof.) en una planicie de marea no vegetada en la zona interna del EBB durante Mayo 2003 – Mayo 2004, previo a la instalación de una planta de tratamiento de desechos cloacales. Los resultados obtenidos servirán como línea de base para futuros estudios tanto en la zona interna del EBB como a nivel global.

Materiales y Métodos:

En Mayo 2003-Mayo 2004, se realizaron muestreos quincenales en Puerto Cuatrerros (Fig. 1), un pequeño puerto considerado químicamente representativo de la zona interna del EBB (Marcovecchio y Freije, 2004). En pleamar, se tomaron muestras de agua superficial (AS, ~ 0,50 m prof.) que se filtraron a través de filtros MGF (0,70 μ m) muflados (\approx 500 $^{\circ}$ C, 1h) para la determinación del Carbono Orgánico Particulado (COP) y los macronutrientes disueltos y, sin muflar, para la determinación de clorofila a (Cl-a). Se midió *in situ*: pH, temperatura, Conductividad/salinidad, turbidez y oxígeno disuelto (OD) con una sonda multisensor HORIBA U-10. Durante la marea baja, con tubos tipo *corer* de *Plexiglas* (15 cm d.i., 30 cm long.) se tomaron muestras de sedimentos hasta una profundidad de unos 10 cm. Inmediatamente, se los trasladó al laboratorio (tapados, refrigerados y en oscuridad) donde se realizó la extracción del agua intersticial por centrifugación (3200 rpm, 40 min) (Adams, 1994), separando el sedimento en dos capas: de 0 a 3 cm de profundidad (PW-I) y de 3 a 6 cm de profundidad (PW-II). El sobrenadante (< 100 mL) fue filtrado y conservado de la misma manera que las muestras de agua de mar superficial para la posterior determinación de los macronutrientes disueltos en agua intersticial.

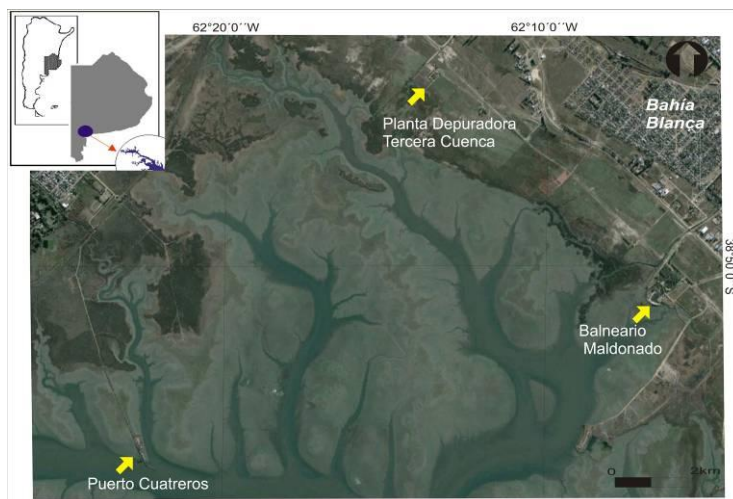


Figura 1. Localización del sitio de muestreo en la zona interna del EBB, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

La concentración de Nitrito (NO_2^-), Nitrato (NO_3^-), Amonio (NH_4^+), orto-fosfatos (PO_4^{3-}) y Silicatos (DSi) se determinó mediante el uso de un Autoanalyzer Technicon II, siguiendo los métodos descriptos por Grasshof et al. (1983), Treguer y Le Corre (1975), Richards y Kletsch (1964) modificado por Treguer y Le Corre (1975), Eberlein y Kattner (1987) y Technicon® (1973), respectivamente. La concentración del Nitrógeno Inorgánico Disuelto (DIN) fue calculado como la suma de NO_2^- , NO_3^- y NH_4^+ . La determinación de la concentración del COP según Strickland y Parsons (1968) y de Cl-a según APHA (1998) se hizo mediante el uso del espectrofotómetro Beckman DU-II UV-Vis. La composición granulométrica se obtuvo en

muestras de sedimento secadas (60 °C, 24h), pesadas y tamizadas (tamiz N° 230, 63 µm) para separar la fracción limo-arcillosa de la arena. Los datos de las precipitaciones mensuales para la ciudad de Bahía Blanca corresponden al Servicio Meteorológico Nacional. Se analizaron las diferencias en la concentración de macronutrientes entre AS, PW-I y PW-II, combinando los datos de todo el período estudiado utilizando ANOVA seguido de la prueba de Tuckey. Los análisis estadísticos se realizaron con el software adecuado siguiendo a Zar (2010). El nivel aceptable de significación estadística fue del 5%.

Resultados

La temperatura del AS estuvo entre 6,2 °C en invierno 2003 y 26,4 °C en verano 2004 siguiendo una marcada tendencia estacional (Tabla 1). La salinidad mostró un mínimo de 26,9 en primavera, coincidente con altas precipitaciones registradas en el lugar (157 mm en Octubre 2003) y los máximos en verano, mostrando el ingreso de agua dulce por parte de los afluentes y una mayor evaporación con el incremento de la salinidad en la temporada estival, respectivamente (Tabla 1). El rango de pH muestra valores alcalinos. Los valores de OD fueron altos con %OD de hasta 142% (Tabla 1), excepto en época cálida (primavera- verano) en donde se observaron valores de 6,80 mg L⁻¹. La turbidez fue variable a lo largo de todo el año (Tabla 1). El valor máximo de Cl-a se obtuvo en invierno 2003, a comienzos del *bloom* de diatomeas (dominado por *Cyclotella* sp., Spetter et al. 2015). La concentración de COP fue fluctuando a lo largo del período estudiado presentando los mayores valores en primavera 2003 y otoño 2004 (~3000 mgC m⁻³). La composición del sedimento fue verticalmente homogénea, principalmente compuesto por limo y arcilla (60%).

Tabla 1. Valores medios \pm DS, máximos y mínimos de salinidad, temperatura, pH, OD, %OD, turbidez, Cl-a y COP en AS de la zona interna del EBB durante Mayo 2003 – Mayo 2004

	Media \pm DS	Máximo	Mínimo
Temperatura (°C)	15,0 \pm 5,8	26,4	6,2
Salinidad (ups)	33,24 \pm 2,42	37,20	26,92
pH	8,64 \pm 0,26	9,30	8,10
OD (mg L ⁻¹)	8,60 \pm 1,29	10,70	6,80
% OD	104 \pm 13	142	86
Turbidez (UNT)	64 \pm 37	129	30
Cl-a (µg L ⁻¹)	11,26 \pm 8,83	38,93	3,12
COP (mg C m ⁻³)	2163 \pm 763	3353	377

Tabla 3. Medias \pm desviación estándar de los macronutrientes disueltos en AS de la zona interna del EBB extraídos de la base de datos del Área de Oceanografía Química del IADO.

	2008 (n:24) (µM)	2010 (n: 24) (µM)	2014/2015 (n:18) (µM)
NO ₂ ⁻	2,25 \pm 1,75	2,43 \pm 1,76	2,58 \pm 0,94
NO ₃ ⁻	6,70 \pm 4,36	14,38 \pm 12,48	13,75 \pm 5,51
NH ₄ ⁺	25,25 \pm 17,79	15,66 \pm 11,52	
PO ₄ ³⁻	2,93 \pm 1,28	2,50 \pm 1,50	2,09 \pm 0,69
DSi	74,91 \pm 18,09	88,94 \pm 47,71	82,56 \pm 20,23

Tabla 2. Concentración de macronutrientes (en µM) en AS, PW-I y PW-II en la zona interna del EBB (Mayo 2003-Mayo2004). Medias \pm SD (23 \leq n \leq 25). Diferentes letras representan diferencias significativas (p < 0.05)

agua	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	DIN	PO ₄ ³⁻	DSi
AS	1.30 \pm 1.06 a	8.87 \pm 6.46 a	14.4 \pm 8.99a	24.5 \pm 10.8a	1.99 \pm 0.90 a	144 \pm 47.0 a
PW-I	0.26 \pm 0.19 b	0.99 \pm 1.10 b	23.1 \pm 12.9ab	24.4 \pm 13.5 a	1.57 \pm 0.89 a	208 \pm 90.7 b
PW-II	0.39 \pm 0.22 b	1.08 \pm 0.96 b	27.9 \pm 14.2 b	29.4 \pm 14.6 a	1.98 \pm 1.77 a	314 \pm 168 c

NO₂⁻ y NO₃⁻ siguieron la misma tendencia, siendo significativamente más alta en AS que en PW, sin diferencias significativas entre PW-I y PW-II (Tabla 2). Por el contrario, el NH₄⁺ presentó una mayor concentración en PW que en AS, pero las diferencias solo fueron significativas entre las fracciones de PW-II y AS (Tabla 2). Para el DIN no hubo diferencias significativas entre las fracciones analizadas (Tabla 2); sin embargo, el NH₄⁺ representó más del 80% en PW, pero en AS fue altamente variable (entre 22 y 98%). No se hallaron diferencias significativas en la concentración de PO₄³⁻ entre fracciones. DSi fue el macronutriente que presentó las mayores diferencias entre las fracciones analizadas, con una concentración significativamente mayor en PW-II > PW-I > SW (Tabla 2). La concentración de NO₂⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻ y, especialmente, NO₃⁻ en AS se ha ido incrementando luego de la instalación de la planta de tratamiento de desechos cloacales (Tabla 3), lo que seguramente ha influenciado en la dinámica de los macronutrientes en la zona interna del EBB.

Conclusiones

Se pudo establecer la dinámica de los macronutrientes en AS y en PW en la zona interna del EBB. Procesos como la absorción por parte del fitoplancton, la mineralización de la materia orgánica, la desnitrificación y nitrificación parecen estar presentes (no descriptos por cuestiones de espacio) y estarían gobernando la dinámica de los macronutrientes en la zona interna del EBB. La concentración de los macronutrientes se ha ido incrementando luego de la instalación de la planta de tratamiento de desechos cloacales, lo que conlleva a un deterioro de la calidad del ambiente. Este trabajo podrá ser utilizado como línea de base sobre la dinámica de nutrientes en la planicie de marea anterior al impacto producido por la descarga cloacal.

Bibliografía

- Adams, D.D.** 1994. Sediment Pore Water Sampling. In: Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling: Second Edition, CRC Press: 171 – 202.
- APHA.** 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D. (Eds.), 20th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington.
- Baldini, M., Cubitto, M.A.** 2010. Las bacterias como indicadores de contaminación en el estuario de Bahía Blanca. *Monitor Ambiental* 3: 23 – 26
- Botté S.E.** 2005. El rol de la vegetación en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados en humedales del estuario de Bahía Blanca. Doctoral thesis, Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- Eberlein, K. y Kattner, G.,** 1987. Automatic method for determination of orthophosphate and Total dissolved phosphorus in the marine environment. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 326(4): 354–357.
- Grasshoff, K., Erhardt, M. y Kremling, K.,** 1983. Methods of Seawater Analysis, 2nd edition, Weinheim, Germany: Verlag-Chemie, pp. 365–366.
- IADO,** 2016. Programa de monitoreo de la calidad ambiental de la zona interior del estuario de Bahía Blanca. Informe final, Instituto Argentino de Oceanografía: 231 pp. <https://www.bahia.gob.ar/subidos/cte/informes/Informe-FINAL-Monitoreo-2015-2016.pdf>
- Marcovecchio y Freije,** 2004 Oceanografía química. En: Piccolo MC, Hoffmeyer M (eds) Ecosistema del Estuario de Bahía Blanca. Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET), pp 69–78, Bahía Blanca.
- Perillo, G. M. E.; Piccolo, M. C.** 1991. Tidal response in the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Journal of Coastal Research* 7 (2): 437 - 449.
- Piccolo, M.C., Perillo, G.M.E, Melo, W.D.** 2008. The Bahía Blanca Estuary: an integrated overview of its geomorphology and dynamics. En: Neves, R., Baretta, J. y Mateus, M. (eds.), Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America, Part C: From shallow water to the deep fjord: the study sites, IST Press, pp. 219-229
- Richards F.A., Kletsch, R.A.** 1964. The espectrophotometric determination of ammonia and labile amino compounds in fresh and sea water by oxidation to nitrite. Reprinted from "Recent researches in the Fields of Hydrosphère, Atmosphère and Nuclear geochemistry": 65 – 81.
- Richardson, K., Jørgensen,** 1996. Eutrophication: Definition, History and Effects. In: B. B. Jørgensen & K. Richardson (eds.), Coastal and Estuaries Studies: Eutrophication in Coastal Marine Ecosystems, American Geophysical Union, Washington DC: 1-19.
- Spetter, C.V., Popovich, C.A., Arias, A.H., Asteasuain, R.O., Freije, R.H., Marcovecchio, J.E.** 2015. Role of Nutrients Phytoplankton Development during a Winter Diatom Bloom in a Eutrophic South American Estuary (Bahía Blanca, Argentina). *Journal of Coastal Research* 31 (1): 76 – 87.
- Strickland, J.D., Parsons, T.R.** 1968. Determination of particulate organic carbon. In: Strickland, J.D. and Parsons, T.R. (eds.), A Practical Handbook of Seawater Analysis, Bulletin 167. Ottawa, Canada: Fisheries Research Board of Canada, pp. 207–211.
- Treguer, P., Le Corre, P.,** 1975. Analyse des Sels Nutritifs sur AutoAnalyzer II. Manuel D'Analyse des Sels Nutritifs dans L'Eau de Mer. Brest, France: Université de Bretagne Occidentale, pp. 11–22 [en Frances].
- Technicon,** 1973. Technicon AutoAnalyzer II. Industrial Methods 186-72 W/B. Tarrytown, New York Technicon.
- Zar J.H.** 2010. Biostatistical analysis. 5th edition. Prentice-Hall, 944 pp



EVOLUCIÓN QUÍMICA DEL AGUA EN UN AMBIENTE SILICOCLÁSTICO SALINO COSTERO

CHEMICAL EVOLUTION OF WATER IN A COASTAL SALINE SILICICLASTIC ENVIRONMENT

Perillo, Vanesa Liliana^{1,2}; Maisano, Lucía^{1,3}; Martínez, Ana María⁴; Quijada, Isabel Emma⁵; Cuadrado, Diana Graciela^{1,3}

¹Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET-UNS), Argentina, ²Universidad Nacional del Sur, Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, Argentina, ³Universidad Nacional del Sur, Departamento de Geología, Argentina, ⁴Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química, Argentina, ⁵Universidad de Oviedo, Departamento de Geología, España

vperillo@criba.edu.ar

Resumen

El objetivo de este trabajo es caracterizar la evolución química del agua de mar en la planicie costera salina moderna Paso Seco, provincia de Buenos Aires (40°33'S; 62°14'O). Para ello, se realizaron dos campañas (2017-2018), donde se tomaron muestras de agua: dos de agua intersticial, una de un arroyo de marea que atraviesa la planicie, y dos de depresiones someras con diferente grado de evaporación. Se midió la salinidad y el contenido iónico del agua, encontrándose una salinidad del arroyo de marea del doble del agua de mar, el triple en agua intersticial, y de 5,9 a 8,1 veces mayor en las depresiones. La concentración de iones indica que se cumple la división química que ocurre durante la concentración evaporítica, correspondiéndose con la precipitación de CaCO₃, yeso y halita promovida por la cantidad de iones Ca²⁺ y SO₄²⁻.

Palabras clave: evaporitas marinas, composición química, agua de mar, planicie costera salina.

Introducción

Un ambiente evaporítico se caracteriza por tener factores climáticos e hidrológicos que promueven un balance de agua negativo. En general, los lugares donde se presentan estas características se encuentran mayormente dentro de dos anillos de alta presión subtropicales (entre 15° y 35° de latitud desde el ecuador), donde hay limitadas precipitaciones y alta evaporación (Borchert y Muir, 1964; Babel y Schreiber, 2014). Allí se depositan evaporitos marinos, caracterizados particularmente según la concentración iónica particular del agua de mar.

Hardie y Lowenstein (2003), en base a los resultados de Usiglio (1849), midieron la concentración iónica del agua de mar a medida que ésta se evapora, pudiendo determinarse dos grandes divisiones que generan diferentes evaporitos marinos. Primero, se encuentra la división en base al CaCO₃, y luego en base al yeso, si hay suficiente cantidad de Ca²⁺ en la solución salina (Hardie y Lowenstein, 2003; Babel y Schreiber, 2014).

La planicie costera salina moderna Paso Seco (40°33'S; 62°14'O) se ubica en una región semiárida, con pocas precipitaciones y vientos secos predominantes del NNO. El ambiente es un antiguo canal de marea, separado del mar por una espiga de arena, a través de la cual el mar ingresa periódicamente inundando la planicie y evaporándose posteriormente (Fig. 1). Los sedimentos superficiales están colonizados por matas microbianas de hasta 1 cm de espesor, poco permeables. El objetivo de este trabajo es caracterizar la evolución química del agua en la planicie de Paso Seco y determinar si la planicie se corresponde con un sitio evaporítico a pesar de encontrarse por fuera del anillo de alta presión subtropical.

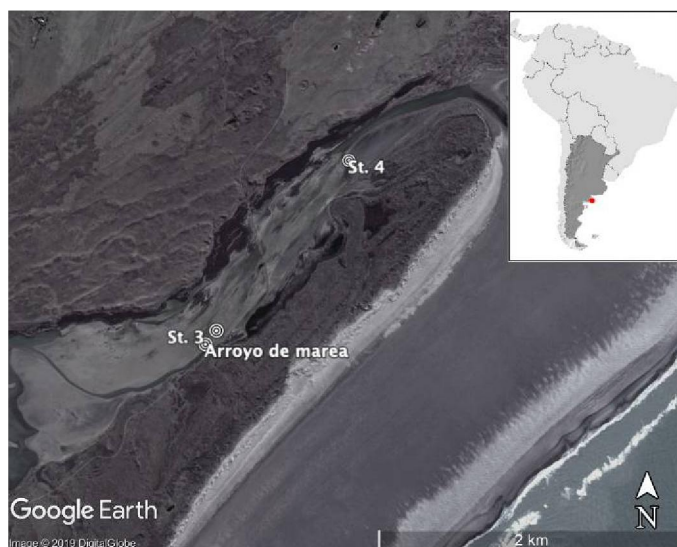


Figura 1. Ubicación de la planicie Paso Seco, junto la ubicación de sus estaciones: arroyo de marea ($40^{\circ}38'42.20''\text{S}$; $62^{\circ}13'4.81''\text{O}$), St. 3 ($40^{\circ}38'39.32''\text{S}$; $62^{\circ}13'1.72''\text{O}$), y St. 4 ($40^{\circ}38'3.32''\text{S}$; $62^{\circ}12'24.85''\text{O}$)

Materiales y Métodos

Se extrajeron muestras de agua en dos campañas (Septiembre 2017 y Marzo 2018) de dos estaciones 3 y 4, y de un arroyo de marea localizado cerca de la estación 3 ('St. 3' y 'St. 4' y 'arroyo de marea', respectivamente). Además, se tomaron muestras de dos depresiones de marea (DM) con al menos 4 cm de agua en St. 4 ('St. 4 DM' y 'St. 4 DM halita'). La salinidad se midió mediante el empleo de un conductímetro Hanna y los iones principales de agua de mar se determinaron siguiendo los métodos estándar de APHA (2005). Se utilizó un sensor de medición de nivel de agua HOB0 (modelo U20), ubicado 40 cm por debajo de la superficie de la planicie, y se emplearon datos del Global Forecast System de la estación meteorológica más cercana a Paso Seco para estimar las condiciones climáticas de la planicie (El Condor, Río Negro, Argentina). Se determinó la naturaleza de los evaporitos precipitados a través de características macroscópicas, por difracción de rayos X y micrografías realizadas con EDX.

Resultados

En los períodos invernales, la planicie se encuentra mayormente inundada en contraste con lo que ocurren en los períodos estivales desde septiembre hasta abril. Durante los días anteriores al muestro de Septiembre 2017, la planicie experimentó condiciones de temperatura del aire entre 20 y 25°C y la velocidad del viento fue entre 20 y 36 km h^{-1} , con dirección predominantemente del NO. Se determinaron períodos de inundación y de evaporación (PE) en la planicie, producidos con anterioridad a la campaña (agosto-septiembre 2017, Fig 2 a). Se destaca que las matas microbianas funcionan como una capa impermeable facilitando la retención del agua de mar sobre la planicie.

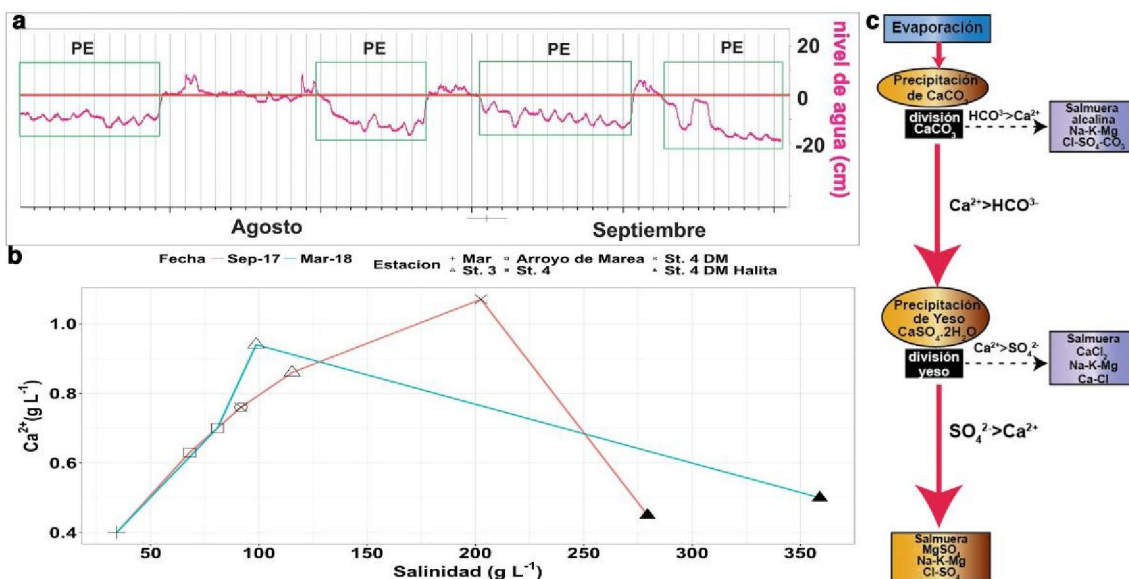


Figura 2. (a) Variación del nivel de agua de mar que ingresó a la planicie Paso Seco (San Blas, Argentina) en los días anteriores al muestreo en septiembre 2017. La línea roja indica la superficie de la planicie. Los rectángulos verdes indican períodos de exposición de planicie (PE). (b) Variación de la concentración de Ca^{2+} respecto de la salinidad durante los períodos de muestreo de Septiembre 2017 y Marzo 2018. (c) Evolución evaporítica del agua de mar en la planicie de Paso Seco. Modificado de Hardie y Lowenstein (2003).

Para caracterizar el ambiente, se midió la salinidad de las distintas estaciones (St. 3, St. 4 y arroyo de marea) y de las distintas depresiones encontradas (DM) en el período que abarca desde Septiembre 2017 a Marzo 2018. Los valores de salinidad variaron en los diferentes lugares de muestreo (Fig. 2 b); sin embargo, St. 3 siempre registró la salinidad más alta con respecto a St. 4 y el arroyo de marea. La salinidad del agua retenida en las DM siempre fue mayor que en cualquiera de las otras estaciones. A su vez, la concentración de Ca^{2+} disminuyó drásticamente cuando la salinidad superó los 200 g L^{-1} (Fig. 2 b), indicando que parte del Ca^{2+} presente en el agua ha precipitado en forma de carbonato hasta agotar el HCO_3^- y gran parte como yeso (Hardie y Lowenstein, 2003). El carbonato se reconoció en forma de láminas en testigos verticales de sedimento mediante petrografía y micrografías con EDX.

Además, en la planicie se encontraron halos de evaporación rodeando las depresiones de marea y se encontró sobre la superficie sedimentaria la presencia de yeso en forma de láminas delgadas, blancas, cuya composición se verificó con análisis de difracción de RX. Como último elemento de evaporación del agua de mar se encontraron cristales cúbicos de halita donde el agua presentó la mayor salinidad ($> 275 \text{ g L}^{-1}$) y menor concentración de iones Ca^{2+} .

Conclusiones

Desde septiembre hasta abril, el agua de mar que ingresa a la planicie es retenida en las depresiones de la superficie sedimentaria, por el sello generado por las matas microbianas. Luego, el agua es evaporada por radiación solar durante períodos de altas temperaturas y vientos moderados. Por lo tanto, la planicie de Paso Seco se comporta como una cuenca salina que evoluciona periódicamente a sequedad total durante los meses estivales.

La evaporación del agua de mar sobre la planicie produce la precipitación de CaCO_3 (Fig. 2c), consumiéndose la totalidad del ión HCO_3^- y quedando en el agua un exceso de iones Ca^{2+} . Ello conlleva a la precipitación de yeso, que consume la totalidad de los iones Ca^{2+} presente en el agua. Por último, se produce la precipitación de halita. Sin embargo, la salmuera no permanece en evidencia debido a que, a pesar de los PE, dentro de los períodos estivales también hay períodos de inundación, que disuelven la mayor parte de halita y yeso que poseen los mayores coeficientes de solubilidad. Sólo queda precipitado el carbonato de calcio en forma de láminas.



Bibliografía

- APHA**, 2005. Standard methods for the examination of water and waste water. 21st ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Babel, M. y Schreiber, B.C.**, 2014. 9.17-Geochemistry of evaporites and evolution of seawater. Treatise Geochem.: 483–560.
- Borchert, H. y Muir, R.O.**, 1964. Salt deposits: the origin, metamorphism and deformation of evaporites. Van Nostrand, 338 páginas, Nueva York.
- Hardie, L.A. y Lowenstein, T.K.**, 2003. Evaporites. Sedimentology. Springer Netherlands, Dordrecht. p. 416–426
- Usiglio, M.J.**, 1849. Etudes sur la composition de l'eau de la Mediterranee et sur l'exploitation des sels qu'elle contient. Ann. Chim Phys Ser 3 27: 172–191.



POTENCIAL DE BIORREMEDIACIÓN DE FOSFATOS DE MATAS MICROBIANAS EPIBENTÓNICAS EN PASO SECO (ARGENTINA)

POTENTIAL PHOSPHATE BIOREMEDIATION OF EPIBENTHIC MICROBIAL MATS FROM PASO SECO (ARGENTINA)

Perillo, Vanesa Liliana^{1,2,3}; La Colla, Noelia Soledad^{1,2}; Serra, Analía Verónica^{1,2}; Pan, Jerónimo^{1,4,5}; Botté, Sandra^{1,2,3}; Cuadrado, Diana Graciela^{1,2,6}

¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, Buenos Aires (C1033AAJ), Argentina, ²Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET-UNS). Camino La Carrindanga Km 7 E1, Bahía Blanca, Argentina, B8000CPB, ³Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional del Sur. San Juan 670 Piso 1, Bahía Blanca, Argentina, B8000ICN, ⁴Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario (IGCyC, UNMdP/CIC), Funes 3350, Nivel 1, Mar del Plata (7600), Buenos Aires, Argentina, ⁵Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), Rodríguez Peña 4046, Mar del Plata (7600), Buenos Aires, Argentina, ⁶Departamento de Geología, Universidad Nacional del Sur. San Juan 670, Bahía Blanca, Argentina, B8000ICN

vperillo@criba.edu.ar

Resumen

*El objetivo de este trabajo fue determinar la capacidad de biorremediación de matas microbianas de la planicie costera salina de Paso Seco (40°33'S; 62°14'O). Se colectaron muestras de matas microbianas epibentónicas (Junio 2018), que fueron trasladadas al laboratorio e incubadas en cámara de cultivo. Se procedió a tratar las muestras con dos condiciones experimentales: manteniendo la integridad ambiental de las mismas (ambiente) y luego de condiciones de autoclavado. Ambas condiciones fueron incubadas en agua de mar con y sin agregado de 5 mg P L⁻¹. El análisis microbiológico de cianobacterias filamentosas demostró que la especie dominante en el primer milímetro del sedimento fue el morfotipo *Schizothrix* sp., mientras que en el milímetro subyacente los morfotipos dominantes fueron *Microcoleus chthonoplastes* y *Lyngbya* sp. Las matas correspondientes a la condición 'ambiente' tuvieron un mayor porcentaje de remoción de P del agua de incubación.*

Palabras clave: biorremediación; fósforo; cianobacterias filamentosas; sedimentos marinos.

Introducción

La eutroficación, producida tanto de manera natural como antrópica, promueve el crecimiento de densas floraciones de algas nocivas que, no sólo reducen la calidad y la claridad del agua, sino que pueden aumentar de manera extrema el pH durante el día, consumir el carbono inorgánico disuelto en el agua por la elevada tasa fotosintética y tener otros efectos adversos en el ecosistema (Boyd y Tucker, 2012; Chislock, Doster, Zitomer, y Wilson, 2013; Turner y Chislock, 2010). A su vez, la descomposición de la materia orgánica fijada produce una hipoxia e incluso zonas anóxicas, lo que imposibilita la vida de la mayoría de los organismos acuáticos, generándose zonas despobladas en el agua, conocidas a nivel mundial como zonas muertas. Estas zonas son particularmente comunes en lagos de agua dulce y en zonas costeras donde desembocan grandes ríos ricos en nutrientes en todo el mundo (Diaz y Rosenberg, 2008; Dodds, 2006). Ello provoca graves consecuencias tanto en la salud pública, como en actividades económicas y recreativas.

La bioremediación de las zonas muertas es de vital importancia para disminuir y/o revertir los daños causados por la eutroficación. Se han estudiado e implementado distintas maneras de reducir la concentración de nutrientes como el P tanto en lagos como en zonas costeras (Perillo, 2016). Entre estas tecnologías, se encuentra la utilización de 'filtros verdes', algunos de los cuales utilizan plantas vasculares o bacterias por sus altas tasas de crecimiento y de captación de P (Álvarez Rogel y Jiménez Cárcelos, 2004; Gouma, Fragoeiro, Bastos, y Magan, 2014; Martínez-Porchas, Martínez-Cordova, Lopez-Elias, y Porchas-Cornejo, 2014). Las asociaciones microbianas de archeas, bacterias y microorganismos eucariotas, junto con las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) que se producen como parte de la actividad

metabólica normal de estos microorganismos, conforman estructuras biosedimentarias conocidas como matas microbianas epibentónicas. Diversos estudios alrededor del mundo han demostrado que las matas microbianas presentan capacidades importantes de quelar metales y de absorber compuestos derivados del petróleo (Cohen, 2002; Nath, Chakraborty, y Bhattacharjee, 2014; Shukla, Mangwani, Rao, y Das, 2014).

En la planicie costera salina moderna de Paso Seco, San Blas, Buenos Aires, Argentina (40°33'S; 62°14'O), se ubica un antiguo canal de marea (Fig. 1) separado del mar por una espiga de arena, cuyo sedimento superficial está colonizado por matas microbianas de más 1 cm de espesor. El objetivo de este trabajo es determinar la capacidad de remediación de las matas microbianas presentes en sedimentos actuales de Paso Seco; y por ende, determinar su posible utilización como 'filtros verdes' para biorremediar zonas costeras impactadas por fertilizantes fosfatados.



Figura 8. Ubicación de la planicie Paso Seco junto con el sitio de muestreo (círculo rojo; 40°38'3.32"S; 62°12'24.85"O). Imagen de fondo provista por Google Earth.

Materiales y Métodos

Las matas microbianas recolectadas en junio 2018 se mantuvieron en recipientes de acrílico (11 x 11 x 7.5 cm) cubiertos por una tapa del mismo material a manera de microcosmos experimentales. Los laterales y la parte inferior del recipiente fueron cubiertos con cinta de papel. Se recolectó y filtró (0,45 μm) agua del sitio, agregándosele KH_2PO_4 a la mitad (5 mg P L^{-1} , valor 45 veces superior a lo encontrado normalmente en aguas contaminadas – (Spetter et al., 2015) para generar dos condiciones: 'P Ambiente' (sin agregado de P) y P Alto'. Asimismo, se realizaron dos tratamientos: manteniendo las matas tal como fueron colectadas en el sitio de estudio ($n = 3$) y autoclavándolas para esterilizarlas de microorganismos ($n = 3$) con el fin de eliminar los microorganismos vivos y perturbar la acción de las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) ('Ambiente' y 'Autoclavadas', respectivamente). Los microcosmos se incubaron bajo un fotoperiodo de luz/oscuridad de 10:14 hr simulado con lámparas LED, correspondiente al fotoperiodo invernal del sitio de estudio. Las tapas de acrílico disminuyeron la intensidad de la luz en un promedio de 7,0 %. Las muestras se incubaron a 15 °C durante el período de luz y a 5 °C durante el período de oscuridad. La temperatura variación de 3 °C hr^{-1} . La incubación se realizó por 21 días. Las matas Ambiente y Autoclavadas se regaron con las distintas aguas (sin y con P) y luego se recolectó el agua a los 14 y 21 días. Se recolectaron muestras de matas para determinaciones de clorofila *a* durante los días 0 y 14, y para la comunidad microbiana antes de la incubación, fijándose estas últimas en una solución de Lugol al 3 %. La medición de clorofila *a* se realizó según Stal *et. al* (1984). La biomasa, medida a través de la concentración de clorofila *a* en $\mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco, se midió al inicio de la incubación (día 0) tanto en las matas Ambiente antes de ser tratadas con las soluciones de P Ambiente y P Alto, como en las Autoclavadas. Debido a la heterogeneidad que

tienen las matas microbianas, los valores de clorofila *a* del día 0 se midieron para cada tratamiento por separado para tener una mejor comparación del efecto de los tratamientos. Para el análisis de la comunidad microbiana las muestras fueron sonicadas por 10 min y luego transferidas a una cámara de conteo Sedgewick-Rafter y analizadas al microscopio. El agua se analizó para fósforo total (TP) en un ICP-OES (límite de detección: 0,05 mg P L⁻¹).

Resultados

El análisis microbiológico cuali-cuantitativo de morfotipos de cianobacterias por microscopía mostró que la especie dominante en el 1 mm superior del sedimento fue *Schizothrix* sp., seguida por *Oscillatoria* sp. y *Arthrospira* sp., y con presencia de *Phormidium* sp. En el siguiente mm, las cianobacterias dominantes fueron *Microcoleus chthonoplastes* y *Lyngbya* sp., encontrándose ocasionalmente *Oscillatoria*, *Pseudanabaena* sp., *Phormidium* y *Arthrospira*. En ambos milímetros, se encontró también presencia de diatomeas. La clorofila *a* en las matas autoclavadas fue un 79 % inferior a la hallada en las matas ambiente, porcentaje que se mantuvo luego de 14 días de incubación de las muestras ($p < 0,0001$; Fig. 2a). No hubo diferencias significativas entre la biomasa de las matas Ambiente al considerar los distintos tratamientos de P, es decir, el agregado de P no produjo un crecimiento diferencial de los microorganismos. Sin embargo, el día 14 hubo crecimiento de biomasa estadísticamente significativo en ambos tipos de matas ($p < 0,012$; Fig. 2a).

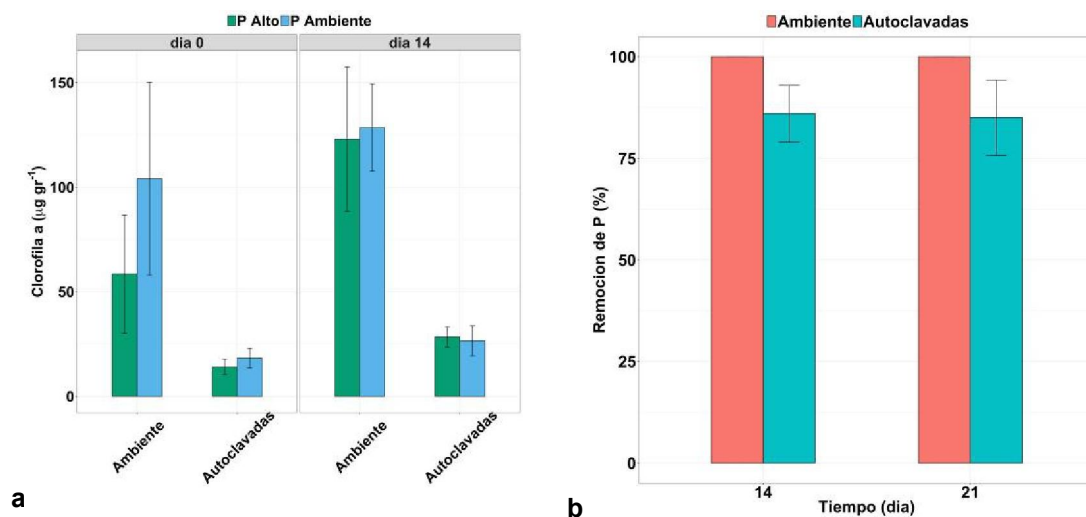


Figura 2. (a) Medición de biomasa en las distintas condiciones antes y en el día 14 de la incubación. (b) Remoción de P en las matas autoclavadas y ambiente a los días 14 y 21 en la condición de P Alto. Las barras de error corresponden al DS.

Luego de tratar las matas con P Alto, se observó que tanto en los días 14 como 21 de la incubación, las matas Ambiente fueron capaces de remover el 100 % del P agregado (hasta concentraciones por debajo del nivel de detección del método; Fig. 2 b). Se observó una eficiencia mayor al 75 % en la remoción del P en las matas autoclavadas; sin embargo, la eficiencia de remoción de las matas Ambiente fue estadísticamente significativamente mayor ($p < 0,030$) a las de las matas Autoclavadas. Por el método utilizado, no se detectó presencia de P en las muestras de agua sin agregado de P en ninguna de las condiciones en los días 14 y 21. El leve aumento en clorofila *a* en matas autoclavadas al día 14 puede deberse a que originalmente el proceso de autoclavado no haya esterilizado un 100 % de los microorganismos autotróficos en el sedimento por un lado, y a que las incubaciones no se realizaron en un ambiente estéril. Es por esto, que la remoción de P del agua en la condición de Autoclavadas podría deberse a la sorción de P a los sedimentos y componentes varios que forman parte de las matas, mientras que el aumento de la eficiencia en las matas Ambiente podría deberse al consumo del P por parte del metabolismo microbiano. Sin embargo, las matas Ambiente mantuvieron una eficiencia ~25 % mayor a la de las matas autoclavadas tanto en el día 14 como en el día 21, por lo que se considera que la presencia de microorganismos y EPS intacto aumenta la eficiencia de remoción de P frente a un sustrato mayormente inorgánico.



Conclusiones

Los resultados demuestran que en tres semanas las matas microbianas removieron el 100% del P agregado al agua de mar. Ello conlleva a concluir que las matas microbianas de la planicie de Paso Seco podrían ser útiles en la biorremediación de aguas contaminadas con fertilizantes ricos en P, actuando como 'filtros verdes'.

Bibliografía

- Álvarez Rogel, J., y Jiménez Cárcelos, F. J.** 2004. Nuevas técnicas en descontaminación y recuperación de aguas residuales: los humedales como filtros verdes.
- Boyd, C. E., y Tucker, C. S.** 2012. Pond aquaculture water quality management. Springer Science y Business Media.
- Chislock, M. F., Doster, E., Zitomer, R. A., y Wilson, A. E.** 2013. Eutrophication: causes, consequences, and controls in aquatic ecosystems. *Nature Education Knowledge*, 4(4), 10.
- Cohen, Y.** 2002. Bioremediation of oil by marine microbial mats. *International Microbiology*, 5(4), 189–193.
- Diaz, R. J., y Rosenberg, R.** 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *science*, 321(5891), 926–929.
- Dodds, W. K.** 2006. Eutrophication and trophic state in rivers and streams. *Limnology and Oceanography*, 51(1part2), 671–680.
- Gouma, S., Fragoeiro, S., Bastos, A. C., y Magan, N.** 2014. Bacterial and Fungal Bioremediation Strategies. En *Microbial Biodegradation and Bioremediation* (pp. 301-323). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800021-2.00013-3>
- Martinez-Porchas, M., Martinez-Cordova, L. R., Lopez-Elias, J. A., y Porchas-Cornejo, M. A.** 2014. Bioremediation of Aquaculture Effluents. En *Microbial Biodegradation and Bioremediation* (pp. 539-553). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800021-2.00024-8>
- Nath, A., Chakraborty, S., y Bhattacharjee, C.** 2014. Bioreactor and Enzymatic Reactions in Bioremediation. En *Microbial Biodegradation and Bioremediation* (pp. 455-495). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800021-2.00020-0>
- Perillo, V. L.** 2016. Tecnologías emergentes para el control ambiental del fósforo. En R. S. Lavado (Ed.), *Sustentabilidad de los agrosistemas y uso de fertilizantes* (pp. 199-222). Asociación Argentina Ciencia del Suelo -FERTILIZAR Asociación Civil - Oientación Gráfica Editorial.
- Shukla, S. K., Mangwani, N., Rao, T. S., y Das, S.** 2014. Biofilm-Mediated Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. En *Microbial Biodegradation and Bioremediation* (pp. 203-232). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800021-2.00008-X>
- Spetter, C. V., Popovich, C. A., Arias, A., Asteasuain, R. O., Freije, R. H., y Marcovecchio, J. E.** 2015. Role of nutrients in phytoplankton development during a winter diatom bloom in a eutrophic South American estuary (Bahía Blanca, Argentina). *Journal of Coastal Research*, 31(1), 76–87.
- Stal, L. J., Van Gernerden, H., y Krumbein, W. E.** 1984. The simultaneous assay of chlorophyll and bacteriochlorophyll in natural microbial communities. *Journal of Microbiological Methods*, 2(6), 295–306.
- Turner, A. M., y Chislock, M. F.** 2010. Blinded by the stink: nutrient enrichment impairs the perception of predation risk by freshwater snails. *Ecological Applications*, 20(8), 2089–2095.



HIDROGEOQUIMICA DE AGUAS SUBTERRÁNEAS PARA CONSUMO HUMANO EN UNA LOCALIDAD DE LA CUENCA BAJA DEL RIO CHUBUT

GROUNDWATER HYDROGEOCHEMISTRY USED FOR HUMAN CONSUMPTION. LOWER CHUBUT RIVER CATCHMENT

Torres, Américo Iadran¹; Faleschini, Mauricio¹; Lecomte Karina Leticia², Silva-Filho Emmanoel Vieira³

¹Centro para el Estudio de Sistemas Marinos – Laboratorio de Oceanografía Química y Contaminación de Aguas - CCT CONICET- CENPAT. Puerto Madryn, Chubut, Argentina,

²Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra – CCT CONICET – CICTERRA. Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina, ³Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, Niterói, Río de Janeiro, Brasil.

americo@cenpat-conicet.gob.ar

Resumen

El objetivo de este estudio fue caracterizar la hidrogeoquímica del agua subterránea utilizada para consumo humano de la localidad de 28 de Julio (NE-Chubut). Se tomaron muestras de agua subterránea de tres pozos en junio 2017. Se determinó in situ los parámetros físico-químicos (sonda YSI-556-MPS), y en laboratorio se midieron los elementos trazas (ET), elementos de las tierras raras (ETR), iones mayoritarios (ICP-MS), nutrientes (autoanalizador-Skalar) y radón-222 (RAD7-Durridge). Las aguas subterráneas presentaron un gradiente en profundidad desde sódico-potásicas hacia aguas cálcicas. Las concentraciones de los ET (Mn<Sr<Zn<Ba<Fe<Se<V<Al<As<Ti<Cu<Rb<Mo<Ni<Co<Cr<Pb<Cd<Sb) fueron menores a los valores máximos fijados por el Código Alimentario Argentino, con excepción del Mn y Se. Los ETR más livianos presentaron mayor concentración que los pesados. La concentración de nitrato+nitrito fue dos ordenes de magnitud mayor respecto al amonio y fosfato. El agua subterránea presentó alta actividad de Radón-222. Estos resultados se comparan con datos de agua superficial del río Chubut.

Palabras clave: Agua Subterránea, Hidrogeoquímica, Código Alimentario Argentino, Río Chubut.

Introducción

En el valle inferior del río Chubut (VIRCH) las principales actividades económicas son la agricultura y ganadería. En esta zona son seis los asentamientos urbanos con distinto tamaño poblacional (entre 1000 y 150000 habitantes). La menor localidad (aprox. 1000 hab.) es 28 de Julio, la cual está establecida sobre la margen Este del río Chubut, a 40 km de la capital provincial. Particularmente, esta localidad extrae agua subterránea para consumo humano, desde una batería de pozos que oscilan entre los 20 y 90 metros de profundidad. Luego del filtrado y cloración, el agua subterránea es distribuida a las viviendas. Debido a esto, no tuvo inconvenientes en el suministro de agua potable durante el temporal ocurrido en abril del 2017, a diferencia de las demás localidades donde los altos niveles de turbiedad en el agua del río Chubut impidieron continuar con el proceso de potabilización. Torres et al. (2018) realizaron estudios hidroquímicos del agua superficial del río Chubut en esta zona, e indicaron que las concentraciones halladas de elementos tóxicos no superaron los valores máximos permitidos por el Código Alimentario Argentino (CAA, 2012) para agua de consumo. Dado que los habitantes de 28 de Julio se abastecen de agua subterránea, el objetivo del presente estudio fue caracterizar desde el punto de vista hidrogeoquímico, el recurso hídrico subterráneo utilizado para consumo humano antes de su potabilización. Los resultados se compararon con aquellos del río Chubut, el cual, se encuentra próximos a dos sitios muestreados.

Materiales y Métodos

Se tomaron muestras de agua subterránea, antes de ingresar al sistema de potabilización, de tres pozos cuyas profundidades son 20, 30 y 90m bbb, utilizando una bomba de extracción. Se desconoce si los mismos pertenecen al mismo acuífero. Además, se tomaron muestras de agua superficial del río



Chubut, en dos sitios ubicados en las proximidades a los ingresos de la localidad, con el fin de comparar los resultados. Se determinaron *in situ*: temperatura, oxígeno disuelto, conductividad eléctrica, pH, salinidad y potencial redox con una sonda multiparámetros (YSI-556MPS). Se filtraron alícuotas de 250 ml de cada sitio para determinar los elementos trazas (ET), elementos de las tierras raras (ETR) e iones mayoritarios, se las acidificó inmediatamente ($\text{pH} < 2$) y se las conservó en envases plásticos protegidas de la luz solar directa. Posteriormente, en el laboratorio de la Universidad Federal Fluminense (Niterói, Brasil) se realizaron las mediciones de cationes y aniones mayoritarios por cromatografía de iones y de elementos traza utilizando un ICP-MS (Thermo-Scientific). Otra alícuota de 250 ml, se conservó a 4°C en oscuridad y en envase plástico para luego determinar la concentración de nutrientes en un autoanalizador (Skalar) del CESIMAR (CCT CONICET-CENPAT). La actividad de Radón (Rn-222) se determinó en un volumen de 4lts, utilizando un RAD7 (DurrIDGE Inc.) por el método "big bottle".

Resultados

La temperatura del agua subterránea varió de 13 a 16 °C, y presentó bajos niveles de oxígeno disuelto entre 35 y 68%. La conductividad eléctrica varió entre 638 y 1822 $\mu\text{S}/\text{cm}$, los STD entre 0,4 y 1,1g/L, el potencial redox fue positivo y luego de ser corregido varió entre 345 y 446 mV, y el pH fue neutro. Por otro lado, el agua superficial del río Chubut presentó una temperatura similar, mientras que la saturación de oxígeno disuelto fue claramente mayor, indicando un ambiente más oxidante (105%). Además, presentó menor conductividad eléctrica (330 $\mu\text{S}/\text{cm}$) respecto del agua subterránea. Finalmente, el pH (8,8) y el potencial redox (452 mV) fueron levemente superiores al agua proveniente de pozos. El río Chubut, de acuerdo a los cationes mayoritarios corresponde al tipo sódico (Tabla 1), mientras que el agua subterránea presenta una diferencia entre aguas sódicas de los dos pozos más superficiales y aguas cálcicas en el pozo más profundo. En cuanto a los nutrientes el $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ presentó las mayores concentraciones en agua subterránea, y fue un orden de magnitud superior respecto a la hallada en agua superficial (Tabla 1). El NH_4^+ presentó concentraciones bajas y similares en agua de pozo y río. Finalmente, el PO_4^{3-} fue dos órdenes de magnitud mayor en agua superficial. Los elementos trazas (ET) presentan en general, una variación entre los pozos, mientras que en las dos muestras de río, las concentraciones fueron similares. Las mayores concentraciones en agua subterránea fueron: Mn, Ni, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Mo, Ba, Pb y U. Mientras que los siguientes ET presentaron mayor concentración en el río: Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, As y Sb (Tabla 2). De igual manera, los ETR se encuentran más concentrados en el río. Los pozos 1 y 2 (Tabla 3) presentaron la mayor concentración de U y coincidentemente, la mayor actividad de Rn-222: 776 ± 34 y 969 ± 39 dpm/L, respectivamente.

Tabla 1. Concentración de los iones mayoritarios (en mg/L) y de nutrientes (en μM) en agua subterránea y superficial del río Chubut. Nd: no detectable. STD: sólidos totales disueltos

Iones/Sitio	Valor máximo permitido por el Código Alimentario Argentino en agua de consumo	Agua subterránea			Agua superficial	
		Pozo 1	Pozo 2	Pozo 3	Río 1	Río 2
Flúor	2,0	0,22	0,27	0,27	0,71	0,38
Cloruro	350,0	230,23	62,49	23,21	8,95	9,40
Sulfato	500,0	205,69	152,21	51,60	45,82	47,41
Sodio		272,61	146,87	52,11	60,56	55,33
Potasio		5,42	3,10	1,16	1,93	2,32
Calcio		106,96	77,29	72,80	14,96	15,71
Magnesio		22,91	15,01	10,27	2,03	1,81
NH_4^+	0,2	0,05	0,45	0,14	0,53	0,38
$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	45,1	26,09	17,39	56,52	2,72	2,19
PO_4^{3-}		Nd	0,09	Nd	2,65	2,03
Prof. (m bbb)	-	20	30	90	0	0
Conductividad		1822	1038	638	330	347
pH		7,37	7,37	7,61	8,90	8,75
Temp. (°C)		13,69	15,25	16,00	15,61	16,13
Oxígeno disuelto		48	35	68	107	105
Pot. Redox (mV)		437	249	422	319	452

Tabla 2. Concentración ($\mu\text{g/L}$) de los elementos traza en agua subterránea y superficial del río Chubut.

E.Trazas/Sitio	Agua subterránea			Agua superficial	
	Pozo 1	Pozo 2	Pozo 3	Río 1	Río 2
Al	13,51	1,043	15,17	164,3	205,9
Ti	4,410	4,371	4,016	6,616	7,127
V	11,84	7,978	36,06	96,83	97,88
Cr	0,083	0,008	0,425	0,340	0,380
Mn	613,0	288,8	30,49	69,73	96,44
Fe	37,2	79,78	44,01	115,0	127,7
Co	0,358	0,595	1,697	0,238	0,336
Ni	1,318	1,766	0,780	0,871	0,943
Cu	3,912	2,944	1,702	3,083	3,053
Zn	38,58	9,161	286,5	1,998	1,428
As	7,218	6,866	12,01	15,73	15,98
Se	42,21	17,12	7,198	3,615	4,213
Rb	2,890	2,587	22,582	1,119	1,187
Sr	1267,0	610,3	651,4	121,9	132,6
Mo	2,383	1,921	1,146	1,195	1,172
Cd	0,135	0,110	0,056	0,051	0,044
Sb	0,106	0,103	0,115	0,121	0,124
Ba	74,64	114,4	43,18	18,38	19,44
Pb	0,353	<0,01	0,045	0,330	0,436
U	6,781	5,509	1,894	1,649	1,721

Tabla 3. Concentración (en $\mu\text{g/L}$) de los elementos de las tierras raras (ETR) en agua subterránea de pozo y en agua superficial del río Chubut.

E.T.R. /Sitio	Agua subterránea			Agua superficial	
	Pozo 1	Pozo 2	Pozo 3	Río 1	Río 2
Y	0,178	0,064	0,031	1,300	1,360
La	0,081	0,020	0,024	1,356	1,388
Ce	0,150	0,036	0,057	2,959	3,075
Pr	0,037	0,007	0,012	0,763	0,782
Nd	0,091	0,017	0,026	1,896	1,943
Sm	0,021	0,004	0,007	0,425	0,451
Eu	0,012	0,012	0,005	0,088	0,091
Gd	0,021	0,004	0,006	0,407	0,421
Tb	0,010	0,003	0,003	0,121	0,126
Dy	0,021	0,005	0,006	0,310	0,320
Ho	0,009	0,003	0,002	0,119	0,120
Er	0,012	0,004	0,003	0,141	0,146
Tm	0,004	0,001	0,001	0,040	0,040
Yb	0,011	0,004	0,002	0,107	0,110
Lu	0,004	0,001	0,001	0,035	0,034
Th	0,113	0,114	0,090	0,236	0,266

Discusión y Conclusiones

El agua subterránea presentó mayor concentración de nutrientes (específicamente de $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$), respecto al agua superficial de río. Este nutriente puede ser peligroso si supera una concentración límite en agua, causando problemas para la población que la ingiere. Si bien este nutriente está presente en el agua debido al ciclo natural del nitrógeno, su concentración se ve aumentada en algunas regiones rurales por el uso en exceso de abonos nitrogenados, como puede ser el caso de la zona agrícola en los alrededores de 28 de Julio. El pozo más profundo presenta mayores concentraciones de este compuesto que los pozos más someros, a diferencia de lo que ocurre con los elementos mayoritarios, evidenciando aportes de diferentes fuentes. Dado que no se han realizado análisis bacteriológicos en este estudio, se sugiere a los organismos de gestión se realicen periódicamente estos análisis. La variación de ET es significativa y en estas muestras, no se ha encontrado una tendencia particular. La mayoría de los ET no superan el límite máximo establecido por el CAA, con excepción del Mn y del Se que



fueron mayores, tanto en agua subterránea como en agua de río. Estos resultados hallados en agua del río Chubut, también fueron encontrados a lo largo de su trayecto que lo separa con el océano Atlántico (Torres et al., 2018). El agua superficial presentó mayor concentración de los ETR, probablemente debido al efecto de las precipitaciones (ej., García et al., 2007) o, por la adsorción en partículas que generan la disminución en las aguas subterráneas. Por otro lado, en los pozos se encontró elevadas concentraciones de U, el cual en su cadena de desintegración se encuentra, entre otros intermediarios, el Rn-222. El agua de los pozos 1 y 2 presentó la mayor concentración de U, y esto coincidió con los sitios donde se determinaron las más altas actividades de Rn-222, evidenciando un aporte de las rocas circundantes. Finalmente, los análisis físicos y químicos realizados en el agua subterránea utilizada para consumo humano, indican que las mismas cumplen con los niveles máximos permitidos por el CAA. Se sugiere implementar un programa de monitoreo del agua subterránea, que tenga en cuenta análisis bacteriológicos y la caracterización hidrogeoquímica teniendo en cuenta la actividad agrícola ganadera que se practica en la región, con el fin de evitar la contaminación (con plaguicidas, agroquímicos, nitrato, etc.) de las napas someras de aguas subterráneas.

Bibliografía

- Código Alimentario Argentino.** 2012. Capítulo XII, Artículos: 982 al 1079 - Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas.
- Torres, A., Faleschini, M., Lecomte, K., y Silva-Filho E.** 2018. Caracterización hidrogeoquímica de la cuenca baja del río Chubut en primavera, Patagonia, Argentina. X Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar. Buenos Aires, Argentina.
- García, M.G., Lecomte, K.L., Pasquini, A.I., y Depetris, P.J.,** 2007. Sources of dissolved REE in mountainous streams draining granitic rocks, Sierras Pampeanas (Córdoba, Argentina), *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71: 5355-5368.



FACTORES QUE AFECTAN LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE NITRATO EN UN ACUÍFERO LIBRE DE UNA CUENCA DE LLANURA

FACTORS THAT AFFECT THE SPATIAL AND TEMPORAL DISTRIBUTION OF NITRATE IN A FREE AQUIFER OF A PLAIN BASIN

Calvi, Carolina; Dapeña, Cristina; Martinez, Daniel

¹ INGEIS (CONICET-UBA), Pab. INGEIS, Ciudad Universitaria, 1428- Buenos Aires, Argentina,

² CONICET e Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario (CGCyC)-UNMDP, 7600-Mar del Plata, Argentina

calvi@ingeis.uba.ar

Resumen

El comportamiento del nitrato en acuíferos poco profundos depende de varios factores como la geomorfología, la profundidad de muestreo, el tipo de suelo, el espesor de la zona no saturada y su litología, la época de muestreo, entre otros. En el acuífero libre de la cuenca del Arroyo La Ballenera en el sudeste bonaerense, el nitrato varía en un rango entre 4 y 250 mg/L en los 75 molinos y pozos de riego muestreados en primavera e invierno. Mediante un análisis estadístico de los datos se concluye que el principal factor que afecta a este acuífero es la litología y el espesor de la zona no saturada relacionado a los diferentes tiempos de tránsito del flujo. Los resultados obtenidos permiten extrapolarse a cuencas análogas si consideramos que en el análisis espacial de nitratos se deben tener en cuenta las heterogeneidades del sistema. Así, en este caso, es fundamental establecer rangos de análisis homogéneos de zona no saturada. Finalmente se destaca la importancia de no caracterizar un sistema con un solo muestreo o muestreos muy próximos debido a que pueden no mostrar la realidad.

Palabras clave: 1er. Nitratos, 2da. Acuífero freático, 3er. Contaminación, 4ta. Vulnerabilidad.

Introducción

La concentración y distribución del nitrato en acuíferos de áreas agrícolas pueden verse afectados por distintas variables, algunas de las cuales impactan más que otras. Así, el comportamiento del nitrato en acuíferos poco profundos depende de varios factores como la geomorfología, la profundidad de muestreo, el tipo de suelo, el espesor de la zona no saturada y su litología, la estación de muestreo, entre otros (Rimiski et al., 2004; Andrade et al., 2009; Brenes et al., 2011; Menció et al., 2011; Woli et al., 2016). Las concentraciones de nitrato que exceden los límites admisibles para consumo humano (WHO, 2011) son bastante frecuentes en zonas con intensa actividad agrícola, vinculado al vertido de fertilizantes. La cuenca del arroyo La Ballenera se ubica en la llanura interserrana bonaerense, tiene un área de 160 km² y cuenta con una intensa actividad agrícola (Fig. 1). El acuífero freático multicapa está compuesto por sedimentos loésicos con cantidades variables de carbonato de calcio. Las altas concentraciones de nitratos en las aguas superan un 90% los valores de fondo actual calculados para el área (Calvi et al., 2018). La cuenca se clasifica geomorfológicamente en ambiente de lomadas y llanura, con una cota máxima de 170 m.s.n.m. en zonas próximas a los frentes serranos del sistema de Tandilia y una cota mínima de 5 m.s.n.m. en la zona colindante al ambiente de dunas costeras y playa (Calvi et al., 2016). La unidad con lomadas tiene pendientes del orden del 1,71% a 15,8%. El sistema de llanura corresponde al ambiente más bajo y con mayor extensión de la cuenca, con pendientes inferiores al 1,7%. Comprende la unidad de planicie baja mal drenada con drenajes subparalelos y zonas anegables y la unidad de planicie baja con drenaje encauzado con una disminución de los bajos inundables y un reordenamiento de las dos ramas que conforman el arroyo La Ballenera (Calvi et al., 2016). En el sistema de lomadas, predominan suelos del gran grupo de los argiúdoles (A) con varios subgrupos de los cuales los más importantes son los argiúdoles típicos y los argiúdoles pretrocálicos (Fig. 1). Los suelos argiacúoles (Al) dominan en la parte media de la cuenca con pendientes menores a 5,2%. Mientras que los suelos predominantes hacia la zona de la desembocadura con pendientes menores a 1,7% son los argiúdoles y argiúcoles (A y Al) (Fig. 1). El espesor de la ZNS varía desde 0,5 m a 17,0 m, presentando una media de 4,1 m y un desvío estándar de 3,8 (Fig. 1b). Los valores más altos (desde 16 m hasta 10 m) se encuentran

próximos al sector serrano, mientras que la mayor parte del área de estudio (95 %) presenta un espesor de la ZNS entre 10 m y 1,5 m (Calvi et al., 2016). Los objetivos de este trabajo son analizar cómo afectan los diferentes factores a la distribución de los nitratos y que dicho análisis pueda ser extrapolado a cuencas análogas.

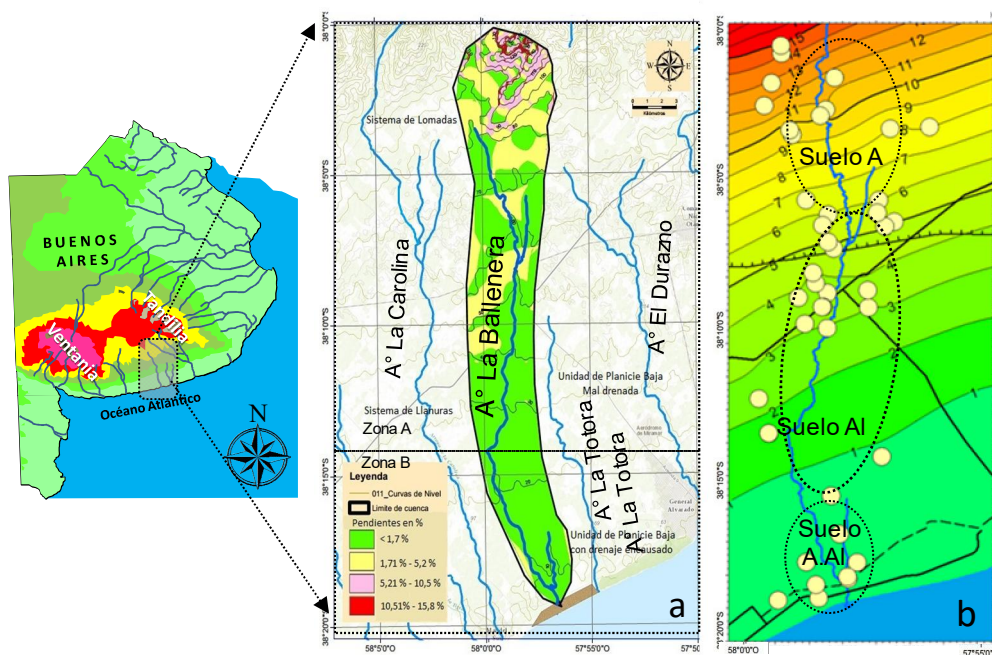


Fig. 1. Ubicación de la cuenca. a. zonas geomorfológica, b. clasificación de suelos y zona no saturada (m)

Materiales y Métodos

Se tomaron un total de 75 muestras en molinos de aprox. 25 m de profundidad y pozos de riego de 50 metros durante octubre- noviembre 2013 y julio 2014. Los análisis de nitratos se realizaron mediante espectrometría UV en el Laboratorio de Hidroquímica de la Universidad de Mar del Plata. El límite de detección fue de 0,1 mg/L y el error medio fue del 1%. La distribución de nitratos se analizó de acuerdo con varios factores como la geomorfología, la profundidad de muestreo (25 o 50 m), el tipo de suelo, el espesor de la zona no saturada y el momento de los muestreos (primavera e invierno). Se calculó: concentración media de nitrato, error estándar; desviación estándar, número de análisis, concentraciones de nitrato superiores a 50 mg/L con respecto al número total de muestras y su porcentaje.

Resultados

Alarmantes concentraciones de nitratos fueron medidas en las aguas subterráneas en primavera y en invierno arrojando valores máximos de 250 mg/L. Sin embargo, su distribución espacial difiere en ambos muestreos como se observa en los diagramas 3D (Fig. 2). Durante la fertilización, en primavera (octubre) existe un incremento de noreste a suroeste, es decir, la concentración más alta de nitrato se encuentra junto a la descarga (Fig.2a). Por el contrario, durante el invierno sin fertilización (julio), los valores más altos se encuentran en el centro de la cuenca (Fig. 2b). En la Tabla 1 se analizan las distintas variables que afectan al sistema y su grado de impacto. El agua subterránea se considera no apta para consumo cuando tiene más de 50 mg/L de nitrato (WHO, 2011). La concentración de nitrato que excede el umbral de 50 mg/L corresponde a la zona geomorfológica de Llanura (sistema mal drenado) (zona B; 54,5%) con valores promedio de $83,4 \pm 7,6$ mg/L. Mientras que el porcentaje restante menor lo tiene la zona A caracterizada por la combinación de lomada más Llanura (sistema con drenaje encausado) (Tabla 1; Fig. 1). Por otro lado, algunas muestras de agua fueron tomadas de molinos, con profundidades máximas de 25 metros y otras de pozos de riego con profundidades máximas de 50 metros. Los primeros 25 metros tienen una media de $64,5 \pm 9,5$ mg/L y exceden el 57,5% del umbral establecido por la WHO (Tabla 1).

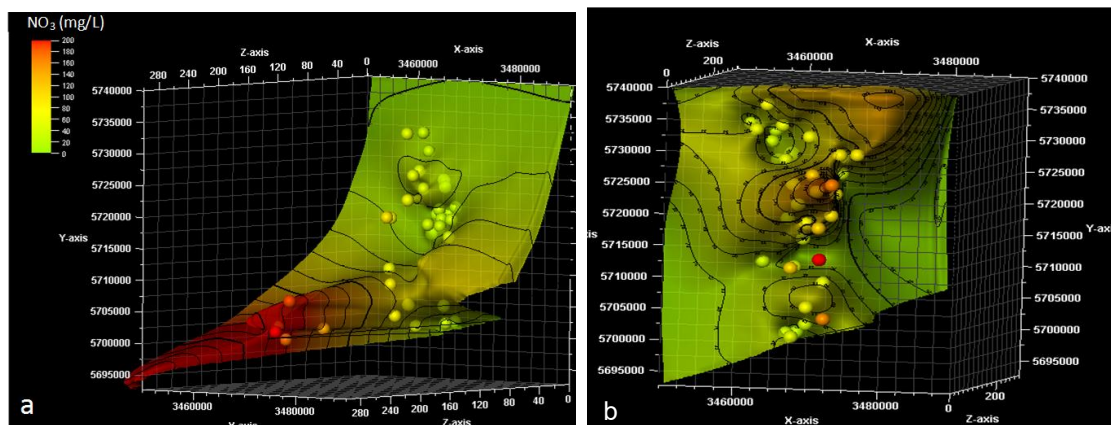


Fig. 2. Representación 3D de la concentración de nitratos en agua subterránea: a octubre y b julio.

Las concentraciones obtenidas en las muestras más profundas tienen una media de $54,5 \pm 7,8$ mg/L y superan un 44,4 % el límite. También se analizan los resultados de las variaciones en las concentraciones de nitrato en función de los distintos tipos de suelos en la cuenca. Las concentraciones más altas se detectaron en los tipos de suelo A/AI y AI que tienen $83,2 \pm 7,0$ mg/L y $63,4 \pm 8,8$ mg/L de nitrato respectivamente, con 50,0 y 52,9% de muestras que exceden 50 mg/L. La menor concentración se midió en el tipo de suelo A con $39,9 \pm 9,1$ mg/L y con 22,5% de muestras que superan el límite. Las muestras ubicadas en la zona no saturada con un espesor < 2 m tienen una media de $90 \pm 7,2$ mg/L, con el 60% de las muestras que superan el límite establecido.

Tabla 1. Nitrato medio (mg/L); Error estándar (SE); Desviación Estándar (SD); Número de análisis en resortes con $\text{NO}_3 > 50$ mg/L respecto del total de muestras (Num); % de muestras $\text{NO}_3 > 50$ mg / L.

Variable	Subcategoría	Media	ES	DS	Num.	%
Geomorfología	Zona A (n=53)	51,6	10,0	2,7	23/53	43,4
	Zona B (n=22)	83,4	7,6	2,9	12/22	54,5
Profundidad	~25 m (n=48)	64,5	9,5	2,7	22/48	57,5
	~50 m (n=27)	54,5	7,8	2,6	12/27	44,4
Tipo de suelo	A (n=22)	39,9	9,1	2,8	7/22	22,5
	AI (n=36)	63,4	8,8	2,8	16/36	50,0
	A/AI (n=17)	83,2	7,0	2,8	9/17	52,9
ZNS	< 2 (n=20)	89,6	7,2	2,7	12/20	60,0
	2 - 6 (n=31)	55,2	8,4	2,8	12/31	38,7
	> 6 (n=24)	44,6	7,5	2,7	9/24	47,8
Muestreo	primavera (n=34)	60,4	8,6	2,7	12/34	35,3
	verano (n=41)	61,4	9,2	2,8	19/41	46,3

Respecto a los mayores espesores de zonas no saturada correspondiente a los rangos 2-6 m y > 6 metros, tienen una media de $55,2 \pm 8,4$ mg/L y $44,6 \pm 7,5$ mg/L respectivamente. Finalmente, las campañas se realizaron durante la primavera, momento en el que se fertiliza y durante el invierno en el que se dan las mayores tasas de infiltración del sistema. En ambas campañas tienen una concentración de nitrato similar entorno a los 60 mg/L. Sin embargo, en invierno el 35,3 % supera el límite de la WHO, mientras que el 46,6% lo hace en la primavera (Tabla 1). Los datos anteriores muestran que la zona no saturada es la variable más sensible responsable del contenido de nitrato (60% de las muestras > 50 mg/L; Tabla 1). Cuando el espesor de la ZNS es menor a 2 m, la litología es principalmente limo y se agrupan altas concentraciones de nitrato en primavera y bajas en invierno. Sin embargo, en el rango de 2-12 m la existencia de toscas en forma dispersa, en venilla y en bancos le otorga una mayor resistencia a la capa limosa que coincide con un comportamiento diferente y con valores mayores en el invierno respecto a la primavera. Finalmente, la litología limosa con frecuentes intercalaciones de tosca en los espesores de ZNS mayores a 12 m en la primavera y el invierno, muestran una baja concentración de nitratos.



Conclusiones

La concentración de nitrato tiene un comportamiento opuesto durante la estación fertilizada (primavera) y la no fertilizada (invierno). El espesor de la zona no saturada y la litología resultaron ser los factores que mas inciden en la vulnerabilidad del acuífero. Este resultado está vinculado a los diferentes tiempos de tránsito en la ZNS, que es menor en la zona B que en A, vinculado al menor espesor y al tipo de litología. Como consecuencia, el valor de nitrato medido en la Zona B es el resultado de la fertilización de primavera, en el que opera un transporte dispersivo e integra la carga resultante de aplicaciones sucesivas, mientras que en la zona A, el nitrato aplicado en primavera se mide en el próximo invierno, teniendo un comportamiento similar a un flujo de pistón. Los resultados muestran que la realización de mapas de concentración de nitrato con un solo muestreo o dos muestreos separados por poco tiempo podría no ser adecuados para mostrar una realidad, ya que la llegada de nitrato al nivel freático puede ser impulsada por diferentes mecanismos dependiendo del espesor de la ZNS y de la litología. En el caso del arroyo La Ballenera, se ha observado que para una fecha de muestreo es posible notar diferencias en las concentraciones en el área con menor espesor de la ZNS donde se observa un impacto directo y reciente, en comparación con un mayor espesor de ZNS, donde una concentración continua y homogeneizada está llegando.

Bibliografía

- Andrade, A.I.A.S.S , Stigter, T.Y.,** 2009. Multi-method assessment of nitrate and pesticide pollution in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agricultural Water Management* 96, 1751-1765.
- Brenes, R., Cadena, A., Ruiz-Guerrero, R.,** 2011. Monitoreo de la concentración de nitrato en el acuífero del Valle de Puebla. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 27, 313-321.
- Calvi, C., Dapeña, C., Massone, H. y Martinez, D.,** 2016. Características morfométricas y morfodinámicas de una cuenca hidrográfica de llanura. *Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente*. V 37: 38-45, ISSN 1851-7838
- Calvi, C., Dapeña, C. y Martinez, D.,** 2018. Present day background of nitrate as a methodology in the surface water - groundwater interaction applied in southeastern Buenos Aires province, Argentina. *DYNA Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín*. 85(207):288-296.DOI: 10.15446/dyna.v85n207.72543.
- Menció, A., Mas-Pla, J., Otero, N. & Soler, A.** 2011. Nitrate as a tracer of groundwater flow in a fractured multilayered aquifer. *Hydrol. Sci. J.* 56(1), 108–122
- Rimski-Korsakov, H., Rubio, G., Lavado, R.S.,** 2004. Potential nitrate losses under different agricultural practices in the pampas region, Argentina. *Agricultural Water Management* 65, 83–94.
- Woli, P., Hoogenboom, G., Alva, A.,** 2016. Simulation of potato yield, nitrate leaching, and profit margins as influenced by irrigation and nitrogen management in different soils and production regions. *Agricultural Water Management* 171, 120–1
- World Health Organization (WHO),** 2011. Guidelines for Drinking-water Quality. 4th Edition 564 pp ISBN 978 92 4 154815 1



CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS PRELIMINAR DEL IMPACTO DE LOS PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS EN LA CUENCA DEL RÍO CRUZ DEL EJE

PRELIMINARY CHARACTERIZATION AND ANALYSIS OF THE IMPACT OF HYDROGEOCHEMICAL PROCESSES IN THE CRUZ DEL EJE RIVER BASIN

Alvarez, Brenda Y.¹; Campodonico, Verena A.¹; Martinez, Jorge O.^{1,2}; Gaiero, Diego M.^{1,2}; Palomeque, Miriam E.^{1,2}

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET Universidad Nacional de Córdoba, Avenida Vélez Sarsfield 1611, X5016DGA Córdoba, Argentina, ²Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Avenida Vélez Sarsfield 1611, X5016DGA Córdoba, Argentina.

bren.89@hotmail.com

Resumen

Se presenta un estudio preliminar sobre la caracterización hidrogeoquímica de la cuenca de aporte del río Cruz del Eje. El objetivo general del proyecto es analizar la respuesta hidrogeoquímica de la cuenca ante forzantes climáticos, litológicos, estructurales y antrópicos. Se definieron 3 subcuencas, correspondientes a los ríos La Candelaria, Quilpo y San Marcos. En esta primera caracterización se presentan los resultados de los parámetros físico-químicos medidos in-situ: pH, sólidos totales disueltos (STD), oxígeno disuelto, conductividad y alcalinidad y las perspectivas futuras de trabajo. A partir de los datos presentados, puede observarse que las subcuencas de los ríos Quilpo y La Candelaria se comportan de manera similar, mientras que la subcuenca del río San Marcos presenta valores superiores de los parámetros físico-químicos medidos, lo que podría deberse al mayor asentamiento urbano y la litología aflorante en esta subcuenca.

Palabras clave: hidrogeoquímica, meteorización, calidad de aguas/sedimentos, manejo integral de cuenca.

Introducción

Desde hace tiempo la comunidad científica internacional ha estudiado los sistemas hídricos actuales, con especial atención en los ríos de montaña (por ej., Aubert et al., 2001; Hagedorn y Whittier, 2015; Oliva et al., 2004). Wohl (2010) definió que un "río de montaña" es aquel que exhibe un gradiente mayor o igual a 0,002 m/m a lo largo de la mayor parte de la longitud de su canal principal. La caracterización del recurso hídrico superficial y subterráneo a nivel de cuenca resulta estratégica para la planificación de actividades agronómicas e industriales, así como también para la planificación del crecimiento urbano.

El presente trabajo se enmarca en una tesis doctoral cuyo objetivo general es analizar la variabilidad de la respuesta hidrogeoquímica de la cuenca de aporte del río Cruz del Eje (Sierras Pampeanas de Córdoba, Argentina) ante forzantes climáticos, litológicos, estructurales y antrópicos. La participación de los diferentes forzantes en la dinámica de los elementos químicos y de los procesos geoquímicos involucrados puede afectar la cantidad y calidad del recurso, cuyo manejo se torna crítico en este tipo de regiones áridas. La cuenca de estudio presenta una superficie aproximada de 1.840 km², y se encuentra entre los 30°30'00"-31°15'00" S, y los 64°29'00"-64°54'00" O en el arco NO de la provincia de Córdoba, Argentina (Fig. 1). Está limitada al O por las Sierras Chicas, al NE por la Sierra de Pajarillo-Copacabana y al S por las Sierras Grandes, abarcando parte del faldeo occidental de las Sierras Pampeanas de Córdoba. Estos cordones corresponden a bloques de falla separados por valles longitudinales, presentando una morfología asimétrica causada por el basculamiento hacia el E de los bloques mayores del basamento. La litología aflorante en el área de estudio es diversa (Fig. 1) e incluye complejos metamórficos de edad cámbrica: el Complejo metamórfico Cruz del Eje (gneis, migmatitas locales, rocas carbonáticas y anfibolitas), el Complejo Metamórfico La Falda (paragneis con intercalaciones de ortogneis; escasos bancos de mármol y rocas calcosilicatadas) y la Fm. Quilpo (metasedimentitas ricas en carbonato). Por otro lado, afloran

granitoides Ordovícicos (ej.: Tonalita La Fronda) y Devónicos (ej.: Granito Capilla del Monte), sedimentitas de edad Cretácica (Grupo el Pungo) y depósitos continentales cuaternarios (Candiani et al., 2001).

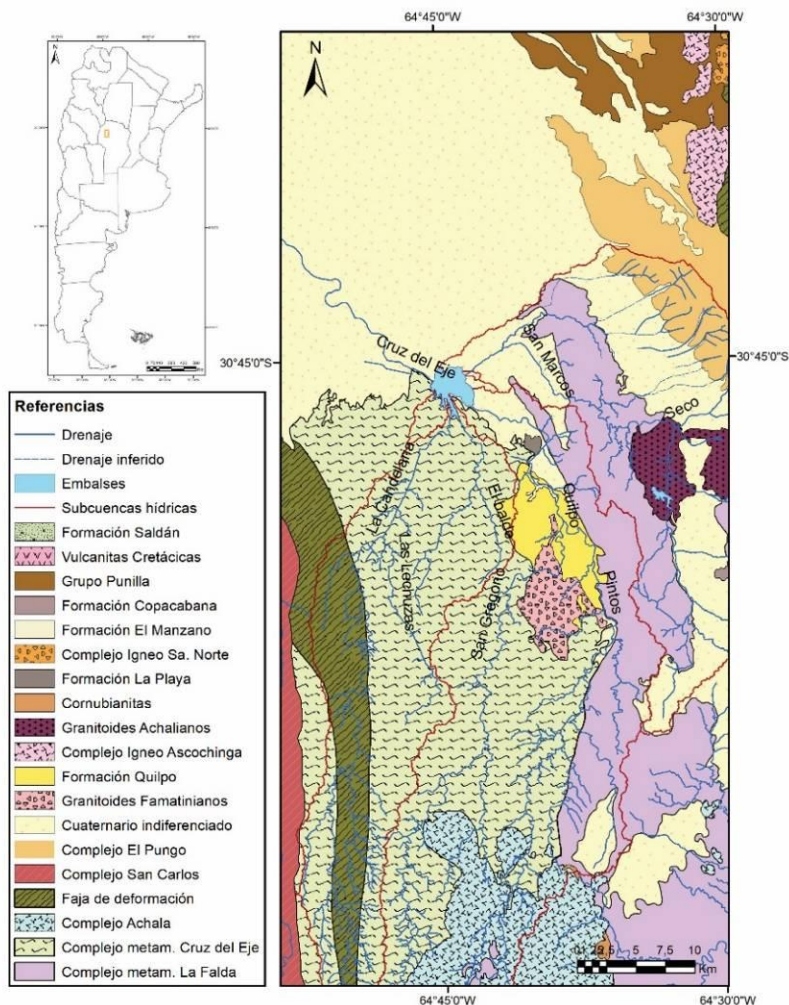


Figura 1. Mapa geológico de la cuenca del río Cruz del Eje

Hidrológicamente, la cuenca de aporte del río Cruz del Eje se puede subdividir en tres subcuencas (Fig. 1): 1) río La Candelaria, 2) río Quilpo, y 3) río San Marcos. Estos tres ríos confluyen para formar el río Cruz del Eje, en cuyo encuentro está emplazado el dique homónimo. La red de drenaje presenta un diseño dendrítico, aunque en algunas partes su diseño se transforma en angular o subparalelo.

El clima en el área de estudio es árido de sierras y bolsones, con una media anual de 18°C y una precipitación media anual de 580 mm, existiendo un período seco (mayo a septiembre) y otro húmedo (octubre a abril) (Candiani et al., 2001).

El uso del suelo de la región está ligado a la ganadería extensiva y extracción de leña en la zona de los ríos La Candelaria y San Marcos, mientras que en las cercanías del río Quilpo se realizan tareas agrícolas en secano y producción forestal de bosques implantados. Los asentamientos urbanos de la zona son de baja densidad y principalmente inciden sobre el río San Marcos y sus afluentes (VisorGeoINTA). Existen también pequeños desarrollos mineros a cielo abierto, como por ejemplo las canteras Quilpo.

Materiales y Métodos

Para este trabajo, se comenzó con una etapa preliminar de recopilación de datos y análisis de información previa. Asimismo, se inició el análisis de los datos meteorológicos disponibles para el área de estudio proporcionados por el Programa de Red Meteorológica Provincial, el INTA (Instituto

Nacional de Tecnología Agropecuaria) y la Bolsa de Cereales de Córdoba. Junto con esto se realizó un mapeo geológico/hidrológico de detalle mediante modelos de elevación digital.

A partir del análisis de las imágenes se planificó una red de muestreo para las tres subcuencas (ríos La Candelaria, Quilpo y San Marcos), donde se contempla la toma de muestras de aguas superficiales, vertientes, aguas subterráneas (de acuerdo a la disponibilidad de pozos en el sector de pedimento) y lluvias. Se realizará un muestreo bianual con el fin de analizar el efecto estacional de las precipitaciones y con una distribución espacial que permita registrar el impacto de los principales forzantes naturales y antrópicos en la señal química del agua. Asimismo, se contempla la toma de muestras de sedimentos de fondo de cauce y de rocas aflorantes. La primera campaña de muestreo se realizó en agosto de 2017 (a fines de la estación seca), donde se tomaron muestras de agua y sedimento de fondo de cauce. En las muestras de agua se realizaron mediciones *in situ* de rutina, tales como pH, Eh, conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos (STD), alcalinidad y oxígeno disuelto, siguiendo metodologías estandarizadas (por ej., Namiesnik y Szefer, 2010). A su vez se midieron caudales en algunos puntos de muestreo. Los datos obtenidos fueron tratados estadísticamente mediante el software InfoStat.

Posteriormente, en las muestras de agua se realizarán las determinaciones analíticas de iones mayoritarios y elementos traza, isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) y parámetros de calidad de agua (por ej., DBO, DQO, nitrógeno total, amonio, fósforo total, carbono orgánico e inorgánico, plaguicidas, etc.). Por otra parte, se determinará la mineralogía y la composición química de los sedimentos de fondo de cauce y de las rocas.

Resultados

Las aguas superficiales de la cuenca presentan un valor medio de pH de 8,58 y una alcalinidad media de 163,54 mg/L. Asimismo, las aguas exhiben valores medios de conductividad eléctrica de 391,57 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 23,11% de oxígeno disuelto y 196,08 mg/L de sólidos totales disueltos (STD). A nivel de subcuencas, en la Fig. 2 se pueden observar los valores de los parámetros físico-químicos obtenidos.

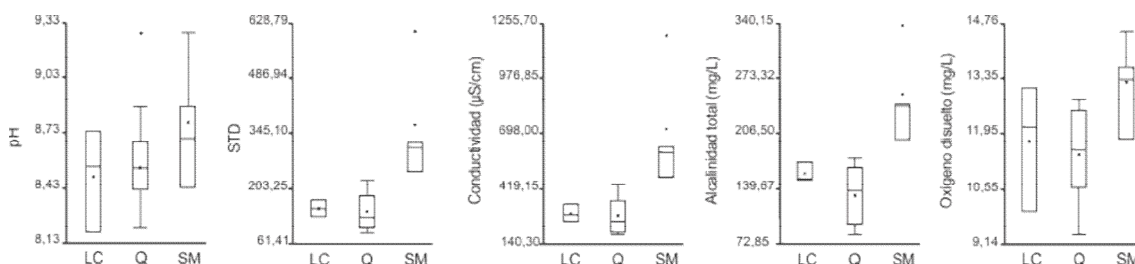


Figura 2. Gráficos de caja con los principales parámetros físico químicos de las subcuencas.

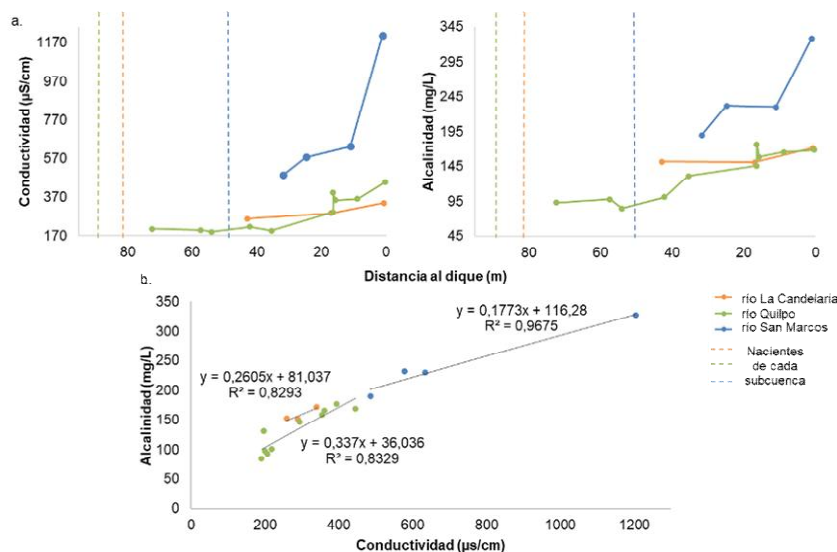


Figura 3. a. Gráficos de dispersión de la conductividad y la alcalinidad en función de la distancia a la desembocadura. b. Gráfico de correlación entre la alcalinidad y la conductividad



Así, se distingue una diferencia en el comportamiento de la subcuenca del río San Marcos con respecto a las restantes subcuencas analizadas. La misma presenta valores mayores de pH, conductividad eléctrica, STD, alcalinidad y oxígeno disuelto. Por otro lado, en la Fig. 3a se muestran los gráficos de dispersión en donde se representó la variación de algunos parámetros físico-químicos en las tres subcuencas en función de la distancia a la desembocadura (dique Cruz del Eje). Puede observarse que los valores de alcalinidad y conductividad en general aumentan hacia la desembocadura en las tres subcuencas. A su vez, estos parámetros presentan una correlación significativa (Fig. 3b), teniendo valores de r^2 entre 0,8 y 0,9, sugiriendo que los valores de alcalinidad se hallan íntimamente relacionados con los contenidos de sales disueltas en el agua.

Conclusiones

Este trabajo muestra resultados preliminares del comportamiento geoquímico de la cuenca del río Cruz del Eje. Las subcuencas de los ríos La Candelaria y Quilpo presentan valores similares de parámetros físico-químicos, mientras que la subcuenca del río San Marcos exhibe valores mayores de pH, conductividad eléctrica, STD y oxígeno disuelto. Inferimos que esta respuesta puede estar dada en parte por los forzantes litológicos, ya que el río San Marcos atraviesa sedimentos cuaternarios y afloramientos graníticos, mientras que los otros ríos escurren principalmente sobre afloramientos metamórficos. Por otra parte, el río San Marcos presenta una mayor urbanización sobre sus márgenes, lo cual podría también afectar las propiedades físico-químicas del agua. En base a la campaña realizada se proyectó una nueva red de muestreo con una mayor densidad de muestras en las nacientes de cada subcuenca, para precisar los forzantes naturales y antrópicos que determinan la señal química de las aguas.

Bibliografía

- Aubert D, Stille P, Probst A**, 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65(3), 387-406.
- Bolsa de Cereales de Córdoba**, <http://www.bccba.com.ar/datos-historicos-6393.html#tab-1>.
- Candiani, J. C., Carignano, C., Stuart-Smith, P., Lyons, P., Miró, R., López, H.**, 2001. Hoja Geológica 3166-II - Cruz del Eje. Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales. Buenos Aires, Argentina. Boletín N° 249.
- Hagedorn B, Whittier RB**, 2015. Solute sources and water mixing in a flashy mountainous stream (Pahsimeroi River, U.S. Rocky Mountains): Implications on chemical weathering rate and groundwater-surface water interaction. *Chem. Geol.* 391, 123-137.
- Namiesnik J, Szefer P (Eds.)**, 2010. Analytical measurements in aquatic environments. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Oliva P, Dupré B, Martin F, Viers J**, 2004. The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): Chemical and mineralogical evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68,2223-2244.
- Programa de Red Meteorológica Provincial**, Ministerio de Agricultura y Ganadería, Gobierno de la Provincia de Córdoba, <https://magya.omixom.com>.
- VisorGeolINTA**, <http://visor.geointa.inta.gob.ar/>.
- Wohl E**, 2010. Mountain rivers revisited. American Geophysical Union, Water Resources Monograph 19: 1-576. Washington DC.



VARIACIONES AMBIENTALES EN CUERPOS DE AGUA DE UNA TURBERA COMPACTA FUEGUINA

ENVIRONMENTAL VARIATIONS IN POOLS OF A FUEGIAN CUSHION BOG

González Garraza, Gabriela^{1,2}; Pancotto, Verónica^{1,2}; Escobar, Julio¹; Diodato, Soledad^{1,2},
Mansilla, Romina^{1,2}, Moretto, Alicia^{2,1}

¹Centro Austral de Investigaciones Científicas (CADIC)- CONICET, ²Instituto de Ciencias Polares, Recursos Naturales y Ambiente (ICPA), Universidad Nacional de Tierra del Fuego (UNTDF)

ggonzalez@untdf.edu.ar

Resumen

*Las turberas son humedales formados por depósitos orgánicos que albergan numerosos cuerpos de agua. En cinco de ellos ubicados en una turbera compacta de *Astelia pumilia*, se caracterizaron sus principales parámetros físico-químicos y se estudió su relación con los parámetros meteorológicos e hidrológicos. En febrero 2018, las precipitaciones acumuladas mostraron mayores valores, mientras que el nivel freático fue bajo. Los dos primeros ejes de un PCA basado en los parámetros físico-químicos de los cuerpos de agua explicaron el 68 % de la varianza total. Los parámetros físico-químicos asociados a ambos componentes revelaron una mayor distancia en el plano entre sí en las muestras de Febrero reflejando una mayor heterogeneidad ambiental. Por su parte, el primer eje ordenó las muestras según un gradiente temporal asociado con la temperatura.*

Palabras clave: ambientes acuáticos, nutrientes, *Astelia pumilia*, Tierra del Fuego.

Introducción

Las turberas son humedales formados por depósitos orgánicos, producidos principalmente por la acumulación in situ de material vegetal muerto bajo condiciones de anoxia y acidez. Estos ecosistemas son muy importantes en el ciclo del carbono (C) global debido a su rol como sumideros de carbono (Gorham 1991), pero también albergan numerosos cuerpos de agua, los cuales son una fuente neta de C a la atmósfera (Arsenault et al 2018). Ante un escenario de calentamiento global y/o a disturbios, estos humedales podrían pasar de acumuladores netos de C a emisores del mismo, alterando los balances de C en la atmósfera y de esta forma acelerar el calentamiento global debido a las emisiones de C (Yu et al 2010). Los procesos que intervienen en estos flujos dependen de la disponibilidad de nutrientes del ambiente (Arsenault et al 2018). En este marco, los objetivos generales del presente estudio fueron: 1- caracterizar cinco cuerpos de agua representativos de una turbera compacta de *Astelia pumilia* sobre la base de sus parámetros físico-químicos y 2- estudiar su relación con los parámetros meteorológicos e hidrológicos. Nosotros hipotetizamos que en cada fecha de muestreo, el rango de variación en las condiciones físico-químicas de los cuerpos de agua de una turbera compacta de *Astelia pumilia* en Tierra del Fuego será menor que su variación entre estaciones de humedad contrastantes.

Materiales y Métodos

Una gran superficie de la turbera compacta de *Astelia pumilia* de la Estancia Moat está cubierta por cuerpos de agua. Cinco de ellos, ubicados perpendicularmente al eje mayor de la turbera fueron seleccionados (Figura 1, Tabla 1). Los cuerpos de agua someros (Tabla 1) se muestrearon en dos estaciones de humedad contrastantes, Abril 2017 y Febrero 2018. En cada uno de ellos, se estableció la posición geográfica con un GPS Garmin Etrex 20x. Las muestras de agua fueron tomadas desde la orilla.

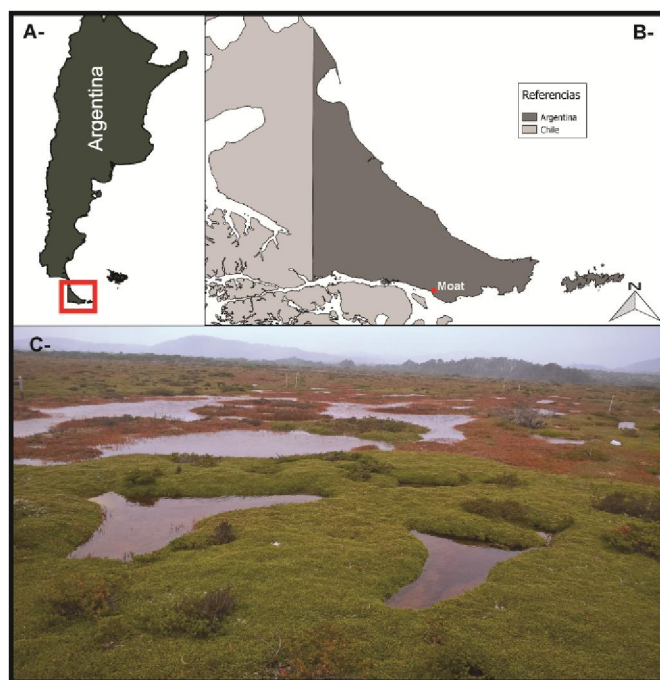


Figura 1. A- Ubicación geográfica de la provincia de Tierra del Fuego. B- Mapa de Tierra del Fuego y ubicación del sitio de estudio. C- Foto del área de estudio donde se observa la turbera dominada por *Astelia pumilia* y los cuerpos de agua.

Tabla 1. Posición geográfica, profundidad máxima y posición de los cuerpos de agua dentro la turbera compacta de estancia Moat.

	Moat 1	Moat 2	Moat 3	Moat 4	Moat 5
Posición geográfica	54° 58' 23" 66° 43' 53"	54° 58' 24" 66° 43' 57"	54° 58' 28" 66° 44' 0"	54° 58' 27" 66° 44' 5"	54° 58' 26" 66° 44' 5"
Profundidad máxima (cm)	50	50	50	60	25
Posición dentro de la turbera	margen	centro	centro	centro	margen

Mediciones meteorológicas e hidrológicas

La temperatura del aire y las precipitaciones se midieron con una estación meteorológica con un sensor HC2-S3 (Rotronic, CH) y un pluviómetro ARG 100 (EML, UK). Se calcularon las precipitaciones acumuladas 13 días previos a la fecha de muestreo. Además, se midió la temperatura en la turba en profundidad (1 cm) con dataloggers HOBO U12 (Onset). Las mediciones fueron tomadas cada 30 minutos y se calcularon valores promedios diarios.

El nivel freático se midió cada 30 minutos con un levellogger Edge (Solinst) y se determinaron las variaciones en la columna de agua junto con un barologger y se calcularon valores promedios diarios.

Mediciones de los parámetros físicos- químicos del agua

En cada fecha de muestreo se midió *in situ*, la temperatura, el pH y la conductividad con una sonda multiparamétrica (YSI 556). Las muestras para nutrientes disueltos y totales e índices de calidad del carbono fueron procesadas y analizadas según González Garraza (2012). a_g (440) es un estimador del color del agua y proporcional al aporte de materia orgánica de origen terrestre. La relación a_g (250)/ a_g (365) se denomina índice de tamaño molecular y esta negativamente correlacionado con el tamaño relativo de las partículas de materia orgánica disuelta.

Análisis de datos

Se realizó un análisis de componentes principales basado en las variables limnológicas con el fin de caracterizar los ambientes acuáticos y analizar la dinámica de sus características físicas y químicas en estaciones de humedad contrastantes.

Resultados

Condiciones meteorológicas e hidrológicas

La Tabla 2 muestra los principales parámetros meteorológicos e hidrológicos registrados en la turbera compacta de Estancia Moat. En Abril 2017 la temperatura del aire y de la turba mostró menores valores asociados una baja radiación contrariamente a lo que sucede en Febrero 2018. A pesar que las precipitaciones acumuladas fueron mayores durante febrero 2018, el nivel freático fue bajo.

Tabla 2. Condiciones meteorológicas e hidrológicas en la turbera compacta de Estancia Moat.

	Abril- 2017	Febrero- 2018
Temperatura del aire (°C)	5,6	13,7
Temperatura de la turba (°C)	4,1	13,7
Radiación (PAR)	38,7	194,0
Precipitación (mm)	21,4	30,8
Nivel freático (cm)	-38,8	-48,7

Condiciones físico-químicas de los cuerpos de agua

La temperatura del agua fue mayor en el verano pero menos variable entre los cuerpos de agua estudiados debido a sus similares características morfométricas (Tabla 1 y 3). El pH fue un parámetro estable en la turbera y entre muestreos ($CV\% < 8$). Sin embargo, la conductividad mostró su máximo rango de variación en el verano ($CV\% = 51$) asociado con un mayor aporte de partículas por escurrimiento superficial debido a las precipitaciones. A su vez, esta variación se relaciona con la ubicación espacial de los cuerpos de agua dentro de la turbera, con ambientes acuáticos marginales próximos a bosques de *Nothofagus betuloides* (guindo). Por su parte, los índices de calidad del carbono revelaron mayores valores de carbono orgánico disuelto coloreado de origen terrestre (a_g 440) en Febrero. Sin embargo, el tamaño molecular de la materia orgánica disuelta ($ag250/ag365$) fue igual en ambos muestreos.

Con respecto a los nutrientes, el amonio representó la mayor proporción del nitrógeno inorgánico disuelto en estos ambientes acuáticos. Tanto el amonio como el fosfato registraron su mayor variación en Abril 2017 (Tabla 3). La relación N_{total}/P_{total} fue mayor a 1, evidenciando que el N es el nutriente más abundante en ambientes acuáticos de turberas compactas.

Tabla 3. Condiciones físico- químicas de los cuerpos de agua. Se muestran los valores promedios y el coeficiente de variación porcentual entre paréntesis.

	Abril- 2017	Febrero- 2018
Temperatura del agua (° C)	6,4 (10)	13,5 (4)
pH	4,0 (2)	3,8 (8)
Conductividad (mS/cm)	0,2 (36)	0,37 (51)
a_g 440 (m^{-1})	20,3 (10)	26,1 (23)
a_g250/a_g365	4,7 (3)	4,7 (3)
NH ₄ -N (µg/L)	33,4 (54)	11,2 (18)
NO ₃ -N (µg/L)	4 (137)	-
PO ₄ -P (µg/L)	46 (37)	37,8 (24)
N _{Total} ((µg/L)	-	1620 (29)
P _{Total} (ug/L)	-	42 (49)
N _{Total} /P _{Total}	-	39 (50)

Los dos primeros ejes de un PCA explicaron el 68 % de la varianza total (Figura 2). Los parámetros físico-químicos asociados a ambos componentes revelaron una mayor distancia en el plano entre sí en las muestras de Febrero reflejando una mayor heterogeneidad ambiental. El primer eje ordenó las muestras según un gradiente temporal, con las muestras de verano

(Febrero) a la derecha del diagrama y las de otoño a la izquierda (abril), asociadas a la temperatura y el amonio (autovectores= 0,56; -0,47). Por el contrario, el segundo eje se asoció principalmente a la concentración de fosfatos (autovectores= 0,55).

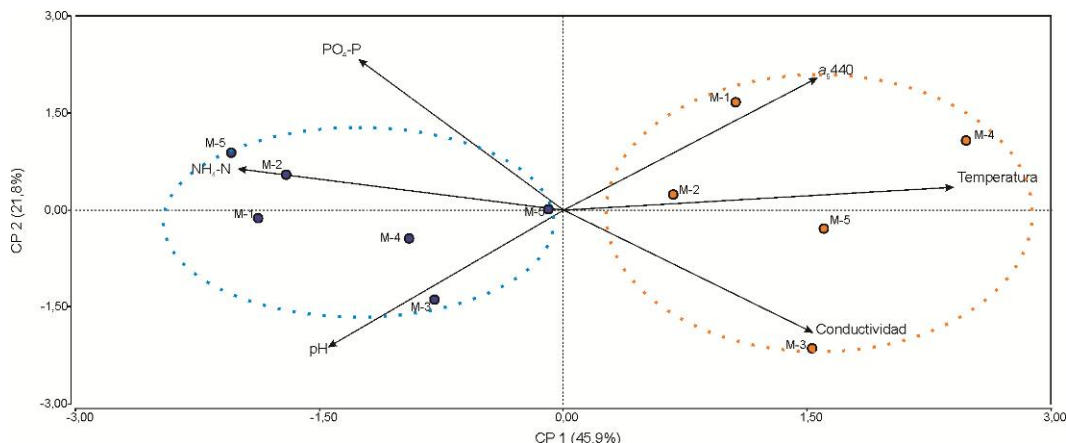


Figura 2. Análisis de Componentes Principales basado en los parámetros físico-químicos de los cuerpos de agua de una turbera compacta de Estancia Moat. ● Abril-2017, ● Febrero-2018.

Conclusiones

- El gradiente temporal es un factor clave en las variaciones en los parámetros físico-químicos de los ambientes acuáticos de una turbera compacta de *Astelia pumilia* en Tierra del Fuego.
- Por su parte, los sistemas acuáticos dentro de una turbera compacta de *Astelia pumilia* muestran su mayor variación ambiental en el verano asociado con mayores precipitaciones en el humedal.

Bibliografía

- Arsenault, J., Talbot, J. y Moore, T., 2018.** Environmental control of C, N and P biogeochemistry in peatland pools. *Science of the Total Environment*. 631-632: 714-722.
- González Garraza, G., 2012.** Fracciones de tamaño del fitoplancton de las lagunas de la turbera de Rancho Hambre (Tierra del Fuego): caracterización y relación con los factores bióticos y abióticos- Tesis doctoral. Universidad de Buenos Aires.
- Gorham, E., 1991.** Northern peatlands: role in the Carbon cycle and probable responses to climatic warming. *Ecological Applications*. 1: 182-195.
- Yu, Z.C., Loisel, J., Brosseau, D.P., Beilman, D.W. y Hunt, S.J., 2010.** Global peatland dynamics since the Last Glacial Maximum. *Geophysical Research Letters*. 37 L13402.



ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA CALIDAD DE UN RÍO AFECTADO POR VERTIDOS URBANOS

STATISTICAL ANALYSIS OF THE QUALITY OF A RIVER AFFECTED BY URBAN DISCHARGES

Tello, Jesica ^{1,2}; Ortiz, Cintia ¹; Leporati, Jorge ³; Ferrari, Gabriela ^{1,2}; Jofré, Mariana ²; Perino, Ernesto ^{1,2}; González, Patricia ^{1,2}.

¹UNSL, FQByF ² INQUISAL-CONICET, ³UNSL, FICES

tjesik32@gmail.com

Resumen

El objetivo de este trabajo es conocer el grado de afectación antrópica del río San Luis. Para ello se recolectaron muestras de agua superficial en todo su recorrido, desde las cercanías a su origen hasta los sitios cercanos a su infiltración. Se realizó un estudio mediante análisis estadístico descriptivo e inferencial de las diversas variables físico-químicas determinadas y, de acuerdo a los resultados obtenidos se pudo diferenciar entre sitios respecto a su grado de contaminación.

Palabras clave: Recursos hídricos, Contaminación, Estadística, Río.

Introducción

Las actividades antropogénicas son las principales fuentes de contaminación de ecosistemas acuáticos. La contaminación de aguas superficiales con productos químicos tóxicos y la eutrofización de los ríos y lagos son de gran preocupación ambiental en todo el mundo. Los efectos negativos pueden derivar en la degradación de dichos ecosistemas, provocando la pérdida de biodiversidad y haciéndolos inadecuados para el uso industrial, agrícola, recreacional, entre otros. (Gatica et. al 2012).

En la provincia de San Luis los ríos tienen gran importancia económica ya que se utilizan con fines turísticos. El río San Luis, sin embargo, al ser un río urbano, recién desde hace algunos años es que ha comenzado a plantearse como un sitio en el cual pueden realizarse actividades recreacionales. Estas acciones generan residuos, que sumados a los basurales en zonas de ribera, descargas de acueductos pluviales, vertidos industriales, cloacales y los correspondientes a actividades privadas (como areneras, lavaderos, entre otras), provocan deterioro de la calidad del ecosistema.

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio para poder inferir la calidad medioambiental del río San Luis, mediante un análisis estadístico espacial de variables físico-químicas de muestras de agua recolectadas en sus distintos sitios.

Materiales y Métodos

Los sitios de muestreo se ubican a lo largo del recorrido del río desde la zona de inicio del río en puntos ubicados en la ciudad de Juana Koslay, en la ciudad de San Luis, y en la zona cercana a la infiltración del mismo (fin de la zona urbana de la ciudad de San Luis). Los sitios de muestreo se describen a en la tabla 1.

Se determinaron distintas variables físico-químicas como: pH [U pH], temperatura del agua [°C], conductividad [mS/cm], sólidos totales disueltos [mg/L], turbidez [NTU], oxígeno disuelto (OD) [mg/L], materia orgánica (MO) [mg O₂/L], DBO [mg O₂/L], nitrato [mg/l] y fósforo [mg/L], de acuerdo a las metodologías sugeridas por APHA (2005). En esta primera etapa se realizó un análisis estadístico descriptivo e inferencial utilizando el software libre R versión 3.5.1. Se llevó a cabo el análisis de las variables según sitios. Mediante técnicas paramétricas o no paramétricas en función del cumplimiento de ciertos supuestos, se pudieron discriminar los sitios de acuerdo a los efectos antropogénicos observados.

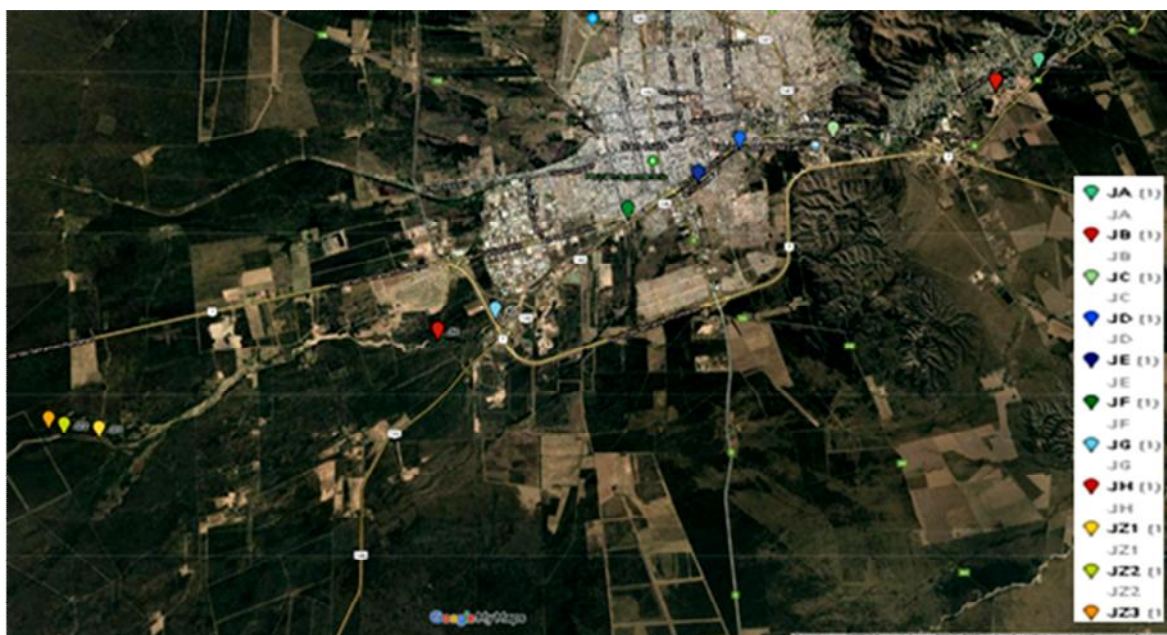


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo.

Resultados

Los resultados obtenidos a partir del análisis descriptivo se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Estadísticos descriptivos para los parámetros analizados

VARIABLE	MEDIA	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	VARIANZA
pH	7,76	0,52	0,27
Turbidez	69,49	177,62	31547,91
Conductividad	742,52	239,24	57234,11
STD	497,98	159,42	25414,81
OD	7,94	1,93	3,72
MO	6,72	9,76	95,27
Nitrato	1,84	2,52	6,34
Fósforo	0,51	1,43	2,04

Para las variables en estudio, se realizaron pruebas estadísticas con el fin determinar si correspondía aplicar técnicas paramétricas o no paramétricas. Se aplicó ANOVA, previo cumplimiento de normalidad y homocedasticidad de varianzas para las variables turbidez obteniendo un p valor de 0,324, MO, nitrato y fósforo cuyos p valores fueron $< 2 \times 10^{-16}$. Se aplicó la técnica no paramétrica de Kruskal-Wallis, para el caso del no cumplimiento de los dos o uno de los supuestos de normalidad y homocedasticidad de varianzas; para pH se obtuvo un p valor de 0,03873, y para las variables conductividad y STD los p valores fueron 0,02649 y 0,0234, respectivamente. Finalmente, para OD el p valor obtenido fue 0,008231. Los análisis post hoc llevados a cabo fueron Tuckey para el ANOVA paramétrico y Conover para el no paramétrico. En todos los casos, los test post hoc detectaron diferencias significativas, con p valores menores a 0,1 entre los primeros siete sitios y los últimos (relacionados con la descarga del efluente).

Según lo observado para pH (Figura 2 a) en los distintos sitios se puede decir que si bien se encuentra dentro del rango esperado para agua de ríos (Baird 2001), desde el sitio 8 hay un descenso, que ubica los valores de pH por debajo de 7. Respecto a turbidez (Figura 2 b) los valores obtenidos para los sitios 3 y 7 se relacionan con la presencia de canteras de áridos cercanas al río. Para conductividad y STD (Figura 2 c y 2 d), se observa un claro aumento de sus valores para los sitios 8, 9, 10 y 11. La variable OD (Figura 2 e) disminuye, mientras la variable MO (Figura 2 f) aumenta desde el sitio 8. Para nitrato (Figura 2 g) la concentración aumenta a partir del sitio 8, tendiendo a disminuir río abajo. Fósforo (Figura 2 h) presenta valores elevados para los sitios 8, 9, 10 y 11, por lo que se puede inferir que existen otros aportes de este elemento al río.

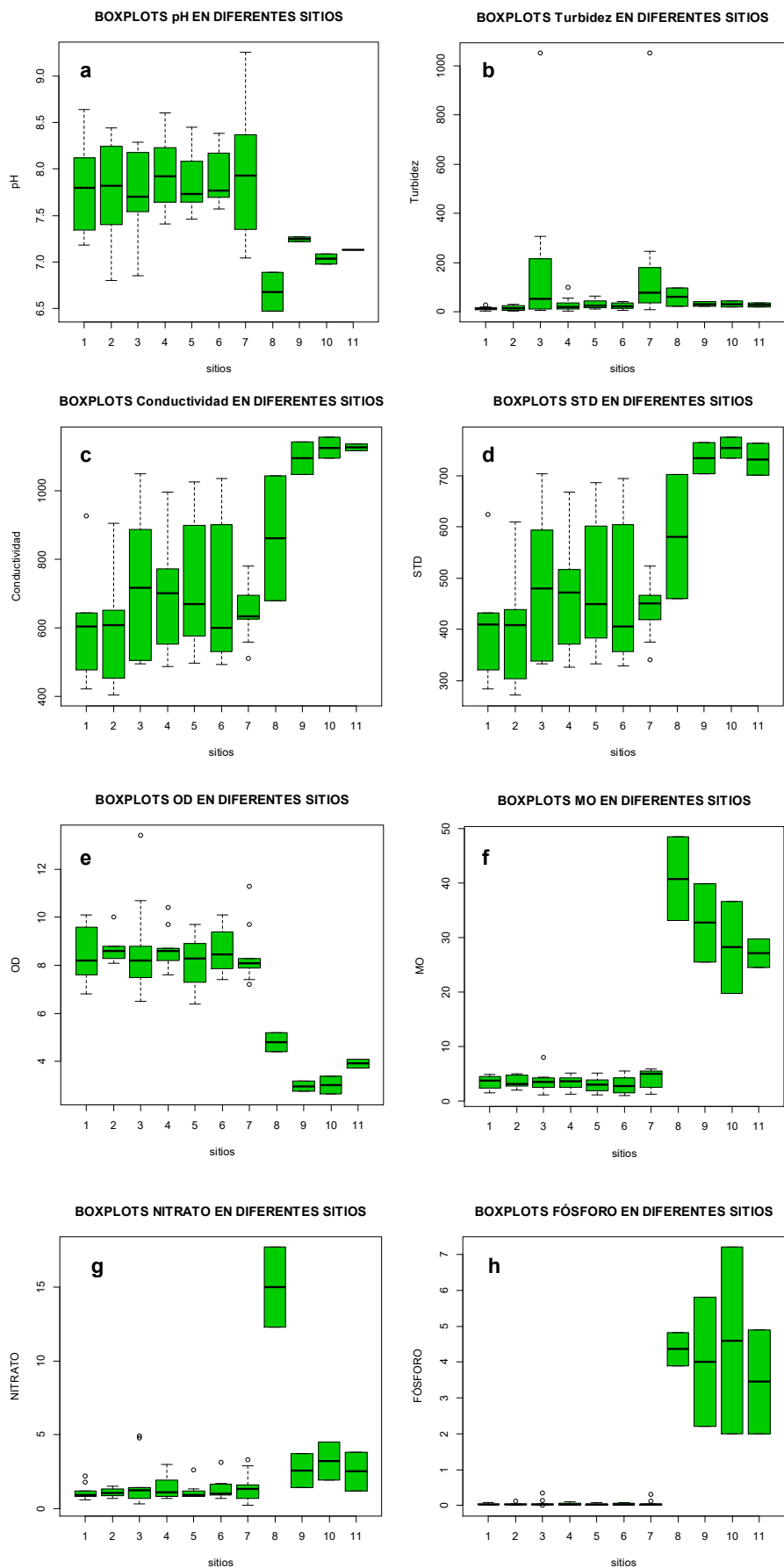


Figura 2. Box plots correspondientes a los distintos sitios de muestreo a) pH, b) turbidez [NTU], c) conductividad [mS/cm], d) STD [mg/L], e) OD [mg O₂/L], f) MO [mg O₂/L], g) nitrato [mg/L], h) fósforo [mg/L].



Conclusión

Las diferencias encontradas en las variables evaluadas para los distintos sitios se dan principalmente luego del sitio 8, el cual se corresponde con la zona posterior a la descarga de las piletas de oxidación municipales, indicando que son deficientemente tratados, en perjuicio del ecosistema hídrico. Además, existen aportes de otras actividades antropogénicas que deterioran la calidad del río, como las agrícola-ganaderas. Se observa también, que conforme avanza el río, los valores de los parámetros indican que éste río tiene baja capacidad de autodepuración.

Bibliografía

APHA. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington, DC

Baird, C. 2001. Química Ambiental, segunda edición. Editorial Reverté, páginas, España.

Gatica, E., Almeida, C., Mallea M, C., Corigliano, M. y González, P. 2012. Water quality assessment, by statistical analysis, on rural and urban areas of Chocancharava River (Río Cuarto), Córdoba, Argentina. Environ Monit Assess 184:7257– 7274.

<http://www.r-project.org>



EVALUACIÓN DE LA GEOQUÍMICA DE SUPERFICIE A TRAVÉS DEL GIS, SIERRA DE COMECHINGONES, PROVINCIA DE CÓRDOBA

GIS-BASED SURFACE GEOCHEMISTRY ASSESSMENT, SIERRA DE COMECHINGONES, PROVINCE OF CÓRDOBA

Ribeiro, Guillermo²; Martínez, Jorge O.^{1,2}; Ávila, Pilar¹; Destéfanis, Georgina²

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET Universidad Nacional de Córdoba ²Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.

guillermoribeiroa@gmail.com

Resumen

En este trabajo se cuantificó la influencia de diversos forzantes naturales y antrópicos sobre la química del agua superficial de la cuenca alta y media del río Ctlamochita. Se utilizaron herramientas del software ArcGIS® y técnicas de análisis multivariado que permitieron desarrollar un índice de susceptibilidad del agua superficial (ISAS) a los forzantes naturales y antrópicos intervinientes en la cuenca. A partir de estas técnicas y herramientas se obtuvo una salida gráfica de tipo ráster que muestra los sectores de mayor aporte de elementos químicos al agua de los ríos. Esta imagen del ISAS se comparó con datos geoquímicos obtenidos de muestras de agua, y que fueron interpolados con la herramienta geoestadística kriging. De estas imágenes se pudieron distinguir y cuantificar los aportes de los diferentes forzantes.

Palabras clave: meteorización, GIS, kriging.

Introducción

Los ríos han jugado un papel trascendente en el desarrollo de la humanidad, por lo tanto la caracterización de este servicio ambiental hídrico a nivel de cuenca social, es estratégico para la planificación de actividades productivas y proyecciones del crecimiento urbano. En este sentido, distintos investigadores vienen desarrollando nuevas líneas de investigación para cuantificar la sensibilidad de las distintas variables que pueden afectar la calidad de los servicios ambientales hídricos. Estos trabajos se desarrollan haciendo uso de los Sistemas de Información Geográfica (GIS) y herramientas de análisis geoestadístico (Al-Adamat, 2017; Yazidi et al., 2017; Khalil, et al., 2014), que complementan los estudios geoquímicos de ríos de montaña (por ej., Aubert, Stille, y Probst, 2001; Douglas, 2006; Hagedorn y Whittier, 2015; Oliva et al., 2004).

Este trabajo constituye un aporte al estudio de la cuenca tributaria del río Ctlamochita, haciendo uso de herramientas de mapeo digital y de GIS para relacionar la geoquímica con el análisis de factores morfométricos y geológicos de la cuenca.

Materiales y Métodos

Para poder caracterizar las señales geoquímicas del agua de los ríos de esta cuenca social, se desarrolló un índice de susceptibilidad del agua superficial (ISAS), a los forzantes naturales y antrópicos que intervienen en la cuenca, y así poder conocer la influencia de estos sobre la geoquímica de las aguas.

Este ISAS, es generado a partir de técnicas de análisis multivariado, en este caso se usó el Proceso Analítico Jerárquico (AHP), que permite ponderar los forzantes de acuerdo a su impacto particular y luego combinarlos a través del GIS. Para esto fue necesario reclasificar estos forzantes, asignándole un valor a cada uno dentro de una escala arbitraria del 1 al 9, según su menor o mayor influencia respectivamente y de acuerdo a diferentes criterios según el forzante analizado. Con una herramienta del GIS, llamada suma ponderada que multiplica cada forzante por su respectivo peso y los suma, se obtiene una salida gráfica de tipo ráster que nos permitirá conocer los sectores de la cuenca con mayor influencia sobre la geoquímica del agua del río Ctlamochita y sus tributarios (Figura 1).

Los datos geoquímicos utilizados pertenecen al Plan Provincial de Muestreo (PPM) que es parte de los Estudios Ambientales de Base del proyecto llamado Programa de Asistencia al Sector Minero Argentino (PASMA) que se llevó adelante entre 1997 y 2001. De este muestreo, se seleccionaron una serie de variables químicas, que se interpolaron con una herramienta de tipo kriging en ArcGIS® versión 10.1 y se obtuvieron salidas gráficas de tipo ráster para cada variable geoquímica (Figura 2).

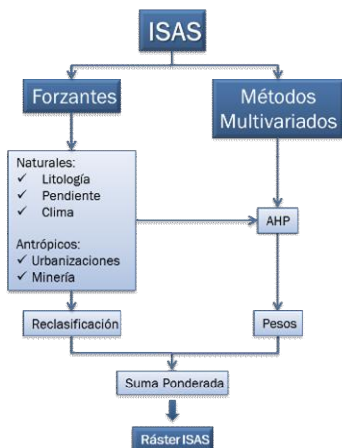


Figura 1. Componentes del ISAS.



Figura 2. Datos geoquímicos.

Las escalas de influencias de los distintos forzantes son sumamente diversas, especialmente el forzante que corresponde a la minería que para este trabajo es de sumo interés. Por esta razón se trabajó a dos escalas distintas. El cálculo del ISAS se realizó para la cuenca del río Ctlamochita y para la subcuenca del río Santa Rosa. La elección de esta se debe a la cantidad de datos geoquímicos que contiene.

Además, sobre los puntos de muestreo, de la cuenca del río Santa Rosa, se colocaron diagramas de Stiff, modelados con Aquachem® para poder relacionar los datos geoquímicos con los parámetros geológicos.

Resultados

En la cuenca del río Ctlamochita, de la comparación de los mapas de predicción de tipo kriging de los sólidos totales disueltos (STD), conductividad eléctrica (CE), alcalinidad, cationes y aniones mayoritarios, tierras raras (REE) (Figura 3), con el mapa del ISAS (Figura 4), vemos que todos muestran una tendencia creciente hacia el este, excepto las TRR y el Th. Al noroeste un leve aumento de los valores del índice y de las variables geoquímicas mencionadas, puede ser atribuido a la presencia del granito Champaquí y/o al levantamiento producto de la falla de Los Gigantes. Al N y S de la cuenca, el aumento importante de los STD, CE e ISAS se puede vincular al impacto de la actividad urbana de Villa Gral Belgrano y Santa Rosa de Calamuchita, mientras que en el sur se debe a la explotación de carbonatos en Las Caleras de Calamuchita y a la presencia de sedimentos loésicos de la Fm Pampeano.

Las anomalías de NO_3^- son indicadores de efluentes orgánicos y este alcanza sus máximos valores sobre las localidades de Villa Gral Belgrano y Santa Rosa de Calamuchita. Mientras que la anomalía positivas de F^- está asociada a la explotación minera de fluorita (mina Fluorita Córdoba) ubicada al SO de la cuenca.

En la figura 5 se observa que el ISAS para la subcuenca del río Santa Rosa está fuertemente controlado por la litología y las pendientes. Se observó que al oeste se encuentran los valores más bajos del ISAS, debido a las anatexitas presentes y la baja pendiente. Mientras que en el sector central el ISAS alcanza sus máximos valores, debido a la presencia de la falla de Los Gigantes, rocas ultrabásicas y carbonáticas. Además, hay intensa actividad minera a cielo abierto para la extracción de dolomitas, cromo y cordierita. Y en el sector este se observan los valores más altos sobre las áreas urbanizadas y sobre el flanco abrupto de las Sierras Chicas.

La figura 6 corresponde a un perfil extraído a partir de las trazas de los ríos Tabaquillo-Santa Rosa y Arroyo el Sauce-Santa Rosa, sobre el mapa del ISAS. En este se relacionan los valores

del ISAS con los diagramas de Stiff, y se observa que el río Tabaquillo presenta una composición bicarbonatada cálcica, representada por la muestra C17-S, y que las concentraciones de estas aguas disminuyen luego del punto 3, donde el Tabaquillo desemboca en el río Santa Rosa, muestra E15-S.

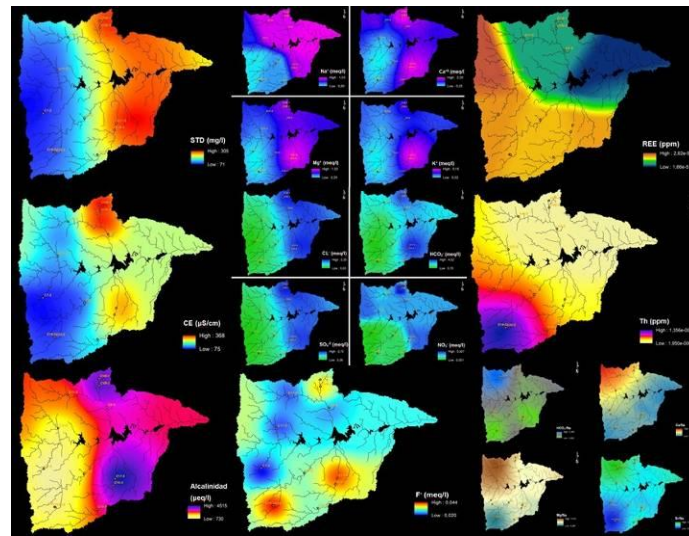


Figura 3. Mapas de predicción de tipo kriging de

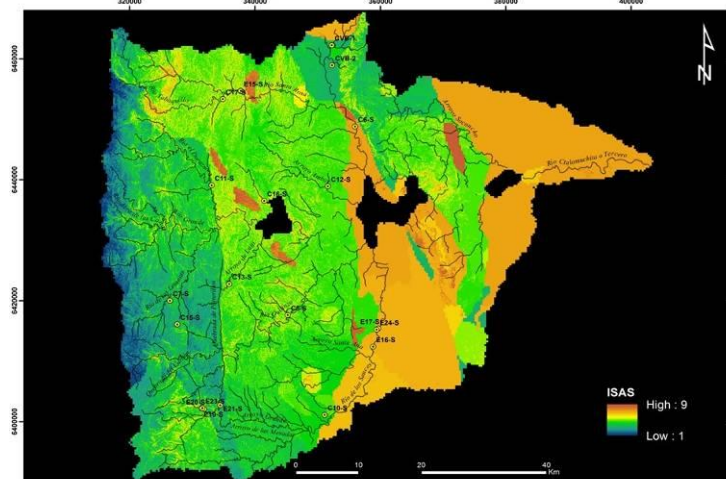


Figura 4. ISAS para la cuenca del río Citalamochita.

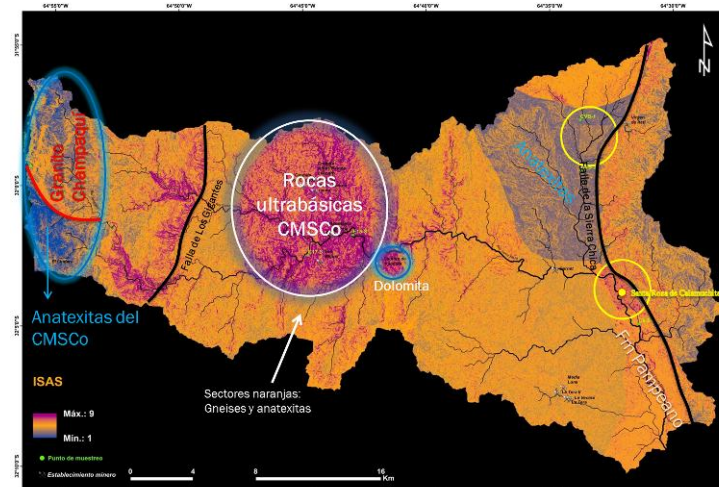


Figura 5. ISAS para la subcuenca del río Santa Rosa.

Además, la cabecera del arroyo El Sauce, muestra CVB-1, presenta una composición bicarbonatada cálcica. Estas aguas luego de atravesar la ciudad de Villa General Belgrano, muestra CVB-2, cambian a una composición bicarbonatada sódica, con alta carga de STD. El Sauce desemboca en el río Santa Rosa en el punto 4, y aguas debajo de la ciudad de Santa Rosa de Calamuchita la muestra C6-S muestra una composición bicarbonatada cálcica y una disminución de los STD respecto de la CVB-2.

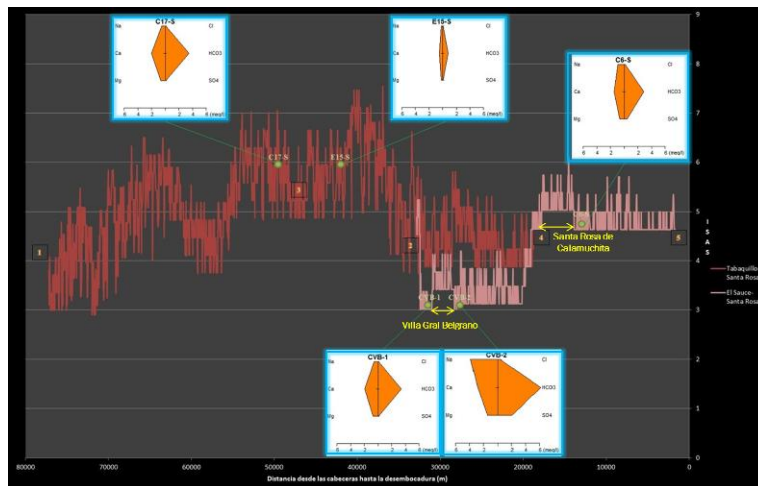


Figura 6. Perfiles siguiendo la traza de los ríos, Tabaquillo- Santa Rosa y El Sauce- Santa Rosa, en relación al ISAS y diagramas de Stiff para elementos mayoritarios.

Conclusiones

A partir del ISAS se pudo cuantificar la influencia de los forzantes sobre la geoquímica de las aguas de la cuenca de Ctlamochita y subcuenca del río Santa Rosa. De esta relación ISAS-geoquímica, se pudo evidenciar el impacto de la localidad de Villa Gral Belgrano reflejado en un alto ISAS y un importante incremento de la carga química en el agua del arroyo El Sauce, tanto a nivel de cuenca como de subcuenca. También se observa que al sur de la cuenca las formaciones loésicas, carbonáticas y la actividad minera, elevan el ISAS y aportan gran cantidad de elementos químicos.

Finalmente, se concluye que el río Santa Rosa tiene un gran efecto de dilución sobre sus afluentes, a pesar de atravesar sectores de alto ISAS.

Bibliografía

- Al-Adamat, R.**, 2017. Modelling surface water susceptibility to pollution using GIS. *Journal of Geographic Information System*, 293-308.
- Aubert, D., Stille, P. y Probst, A.**, 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended load: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 387-406.
- Douglas, T.**, 2006. Seasonality of bedrock weathering chemistry and CO₂ consumption in a small watershed, the White River, Vermont. . *Chemical Geology*, 236-251.
- Hagedorn, B. y Whittier, R.**, 2015. Solute sources and water mixing in a flashy mountainous stream (Pahsimeroi River, U.S. Rocky Mountains): Implications on chemical weathering rate and groundwater-surface water interaction. *Chemical Geology*, 123-137.
- Khalil, A., Hanich, L., y Lepage, M.**, 2014. GIS-based environmental database for assessing the mine pollution: A case study of an abandoned mine site in Morocco. *Journal of Geochemical Exploration*, 468-477.
- Oliva, P., Dupré, B., Martin, F. y Viers, J.**, 2004. The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): Chemical and mineralogical evidence. . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2223-2244.
- Yazidi, A., Saidi, S., Ben Mbarek, N. y Darragi, F.**, 2017. Contribution of GIS to evaluate surface water pollution by heavy metals: Case of Ichkeul Lake (Northern Tunisia). *Journal of African Earth Sciences*.



CARACTERIZACIÓN DEL RÍO SAUCE GRANDE, PRINCIPAL APORTANTE AL EMBALSE PASO DE LAS PIEDRAS, EN PERÍODO DE ESTIAJE

CHARACTERIZATION OF THE SAUCE GRANDE RIVER, MAIN SUPPLIER TO THE PASO DE LAS PIEDRAS RESERVOIR, IN DROUGHT PERIOD

Fernández, Sandra Noemí^{1,2}; Martínez, Ana María^{3,4}; Álvarez, Javier³; Ábalo, Pablo Oscar¹; Weis, Carlos Fernando¹

¹Universidad Nacional del Sur, Departamento de Ingeniería, ²Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), ³Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química, ⁴Instituto de Química del Sur (INQUISUR) UNS-CONICET.

sfernand@uns.edu.ar

Resumen

Se aborda el análisis de la variabilidad temporal y espacial de caudales en dos estaciones limnigráficas; parámetros fisicoquímicos, evaluación del estado trófico mediante el Índice de Estado Trófico y concentración de nutrientes en dos sitios ubicados sobre el río Sauce Grande durante tres muestreos correspondientes a un período de lluvias escasas, incendios y predominio de flujo base. Posterior a un caudal pico de 12 m³/s, en la estación más alejada a la naciente, el hidrograma asociado inicia un decaimiento que se extiende por tres meses y que aporta 24 hm³ al Embalse Paso de las Piedras. Nitrato aumenta en el sentido del flujo particularmente en C1 y C3, siendo la especie que contribuye en mayor medida al N inorgánico disponible. El análisis de la relación N/P sugiere que en C3 se observan condiciones de limitación de nutrientes. La oxigenación es buena, con valores de sobresaturación asociados con elevada producción primaria.

Palabras clave: río Sauce Grande, abastecimiento, recurso hídrico, caracterización química.

Introducción

La Cuenca Alta del río Sauce Grande (CASG) abarca una superficie de 1490 km² y 76 km de longitud (Fernández et al., 2016). El río Sauce Grande es uno de los aportantes al embalse Paso de las Piedras, de 328 hm³ de volumen máximo (Schefer, 2004) y fuente de abastecimiento de agua para consumo humano y uso industrial para Bahía Blanca, Punta Alta y zona de influencia, incluyendo el Polo Industrial. El río Sauce Grande recibe los aportes de las precipitaciones derivados del escurrimiento superficial así como también los derivados de la descarga de agua subterránea, adquiriendo relevancia el aporte subterráneo como flujo base en los períodos de escasas precipitaciones.

El decrecimiento en la disponibilidad hídrica en la CASG debido a las escasas precipitaciones y el crecimiento poblacional, somete al ecosistema acuático a un rango variado de estresores. En el presente trabajo se aborda el muestreo y análisis de la variabilidad temporal y espacial de los caudales, parámetros fisicoquímicos, evaluación del estado trófico mediante el Índice de Estado Trófico (TSI) y concentración de nutrientes en dos sitios ubicados sobre el curso principal del río Sauce Grande durante un período particular de lluvias escasas, incendios y predominio de flujo base.

Materiales y Métodos

Se realizaron muestreos en dos sitios ubicados sobre el cauce principal del río Sauce Grande (Fig. 1) S1 (38° 03' 07" S; 61° 51' 31" O) y S2 (38° 17' 27" S; 61° 43' 08" O). Se realizaron tres campañas, en noviembre y diciembre de 2017 y en febrero de 2018. Se obtuvieron los caudales mediante estaciones limnigráficas L1 y L2 (Fig. 1), los datos meteorológicos de precipitaciones y temperatura diarias (38° 08' 13" S; 61° 47' 39" O). Dentro de los eventos extraordinarios ocurridos durante el período de muestreo se destacan dos incendios ocurridos en verano (31/01/2018 y 16/02/2018) y registros pluviométricos escasos (98 mm).

Se determinaron *in situ* pH, temperatura ($^{\circ}\text{C}$), conductividad eléctrica (μScm^{-1}), potencial redox (mV), oxígeno disuelto (mgL^{-1}) y turbidez (NTU) con una sonda multiparamétrica Horiba U52-G. Se cuantificó Clorofila-a en extractos acetona:agua (9:1) del material retenido en filtros de fibra de vidrio ($0,7\mu\text{m}$ de tamaño de poro) empleando espectrometría de fluorescencia molecular (Holm-Hansen et al., 1965). El cálculo del Índice de Estado Trófico (TSI) se realizó a partir de la concentración de clorofila-a expresada en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ según: $\text{TSI} = 9,81 \ln[\text{Clorofila-a}] + 30,6$ (Carlson, 1977). Los nutrientes inorgánicos disueltos se cuantificaron según Strickland y Parsons (1972).

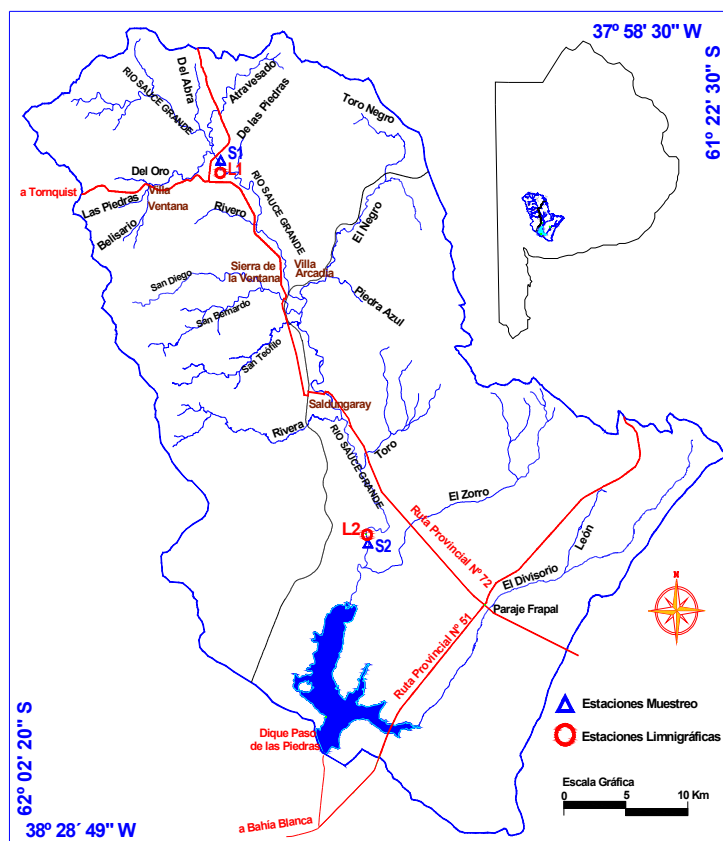


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo S1 y S2, de las estaciones limnigráficas L1 y L2.

Resultados

La temperatura del agua presenta ligeras variaciones entre los sitios S1 y S2, consistente con la amplitud térmica de la zona de estudio (Tabla 1). El pH tiene una variabilidad en el rango de 7,69 a 8,15 (Tabla 1) clasificándose como neutra a ligeramente alcalina. La conductividad eléctrica muestra un patrón similar durante todo el período de muestreo, aumentando en el sentido del flujo del río, con valores mínimos en el sitio de muestreo S1 y máximos en el S2. Por otra parte, aumenta desde la C1 a la C3 donde se registraron los valores máximos para ambos sitios (Tabla 1). La Turbidez aumenta ligeramente en el sentido del flujo, sin observarse relación entre esta y los cambios en caudal o eventos de incendios.

Las escasas precipitaciones entre las campañas generaron escurrimientos cuyos valores promedios fueron $1,05$, $0,22$, $0,38 \text{ m}^3/\text{s}$ en L1 y $6,50$, $3,50$, $2,00 \text{ m}^3/\text{s}$ en L2 (Fig. 2). Luego de los caudales pico de $6 \text{ m}^3/\text{s}$ y de $12 \text{ m}^3/\text{s}$ registrados el 08/11/2017 en L1 y el 09/11/2017 en L2, los hidrogramas inician un decaimiento que sólo se altera por los eventos de lluvia del 13/12/2017 y el 17-18/02/2018. Este comportamiento se extiende durante tres meses y almacena un volumen estimado de 24 hm^3 que prácticamente corresponde al caudal base que es transportado por la corriente del río Sauce Grande como flujo superficial hacia el Embalse Paso de las Piedras. Esta fracción de flujo base aporta al embalse el 7,2% de su volumen máximo en una época desfavorable de escasas lluvias, de evapotranspiración elevada y consumo poblacional mayor.

Tabla 1. Valores de temperatura, pH, conductividad eléctrica y turbidez

Campaña	Temperatura Agua (°C)		pH		Cond. Eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$ a 25 °C)		Turbidez (NTU)	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2
C1 (26/09/17)	14,95	17,89	7,84	7,89	222	431	8,3	10,9
C2 (28/12/17)	23,28	24,92	7,77	7,94	325	524	4,4	17,8
C3 (22/02/18)	20,84	22,28	7,69	8,15	353	589	5,2	19,4

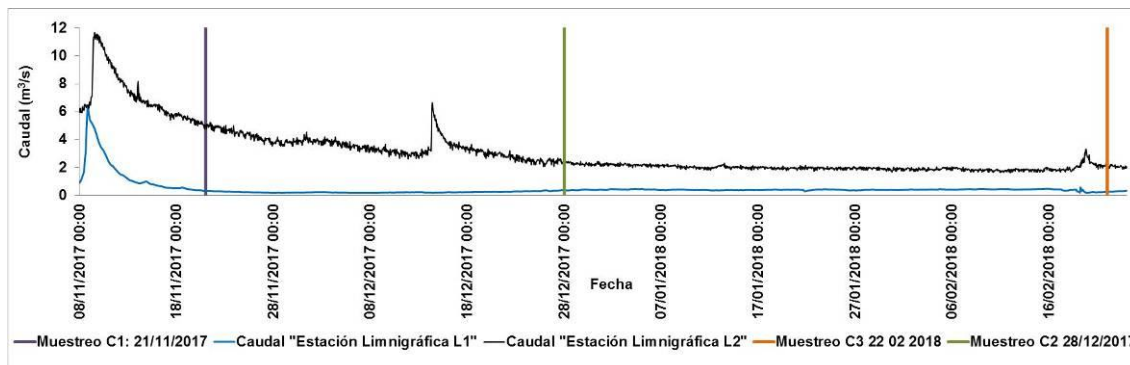


Figura 2. Variación temporal del caudal en las estaciones limnigráficas S1 y S2.

Entre los nutrientes nitrogenados, nitrato es la especie que predomina. Las concentraciones de P se encuentran en el rango 0,68 y 4,20 μM (Fig. 3a). Tanto nitrógeno como fósforo presentan concentraciones mayores en S2. La relación DIN/P indica limitación en la C3 (Fig. 3b).

De acuerdo con los valores que alcanza el TSI es posible clasificar como Oligotrófico ($\text{TSI} < 30$) en C1 y C2, mientras que resulta Mesotrófico ($30 < \text{TSI} < 60$) en C3 (Fig. 3c).

Los valores de potencial de óxido-reducción obtenidos *in situ* son elevados y positivos ($> +194$) consistentes con procesos de nitrificación. La concentración de oxígeno disuelto es elevada, entre 7,39 y 9,37 mg L^{-1} , con valores de saturación entre 78 y 110% (Fig. 3d).

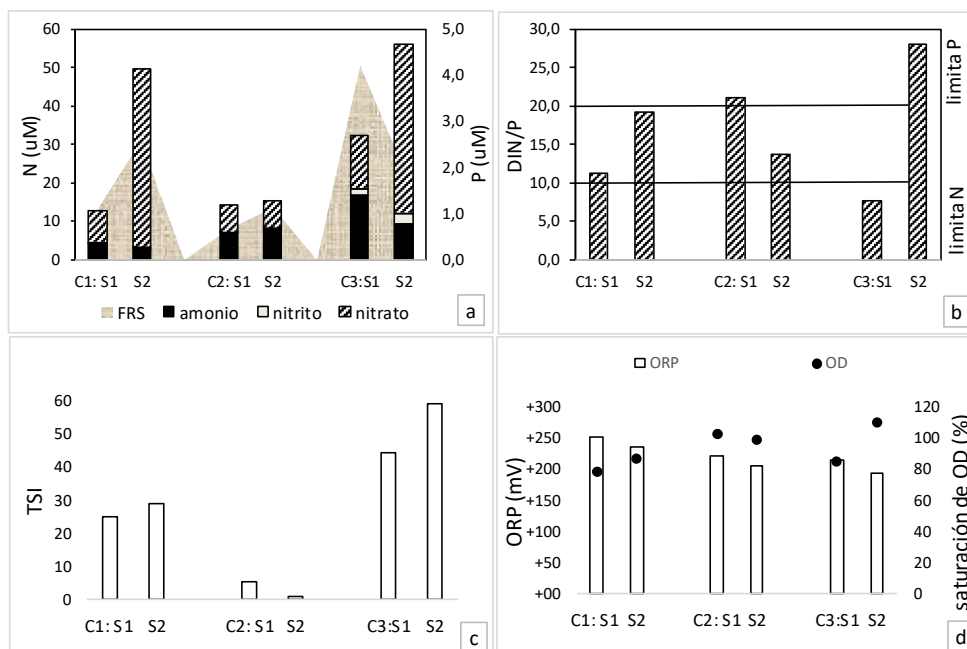


Figura 3. a) Concentración de nutrientes nitrogenados y Fósforo Reactivo Soluble (FRS), b) Relación entre la suma de las concentraciones de nitrato, nitrito y amonio (DIN) y el FRS, c) Índice de Estado Trófico de Carlson calculado con la concentración de Clorofila-a, d) Potencial de Óxido Reducción (ORP) y porcentaje de saturación de oxígeno.



Conclusiones

Las escasas precipitaciones generaron escurrimientos cuyos valores promedios, entre las campañas C1, C2 y C3, presentan una tendencia decreciente en L1 y L2. Posterior a un caudal pico de $12 \text{ m}^3/\text{s}$ registrado el 09/11/2017 en L2, el hidrograma asociado inicia un decaimiento que sólo se altera por insignificantes eventos de lluvia. Este comportamiento se extiende durante tres meses aproximadamente y representa la fracción de flujo base que aporta 24 hm^3 al Embalse Paso de las Piedras.

El contenido salino aumenta la conductividad eléctrica de S1 a S2. Los valores de turbidez permanecen bajos a pesar de incrementarse los volúmenes de agua debido a las precipitaciones. Nitrato en S2 es mayor que en S1 particularmente en C1 y C3, siendo la especie que contribuye en mayor medida al N inorgánico disponible. El análisis de la relación N/P sugiere que en C3 se observan condiciones de limitación de nutrientes, asociadas en S1 al N ($\text{N/P} < 10$), mientras que en S2 al P ($\text{N/P} > 20$). Por su parte, la oxigenación registrada fue buena, con valores de sobresaturación asociados con elevada producción primaria.

Agradecimientos

El presente estudio fue financiado por la Secretaría General de Ciencia y Tecnología (UNS) con fondos correspondientes al proyecto PGI 24/J066. Los autores desean agradecer al Laboratorio de Hidráulica (UNS)-CERZOS como fuente de datos.

Bibliografía

- Carlson, R.**, 1977. A Trophic State Index for Lakes. *Limnology and Oceanography*. 22(2): 361-369.
- Fernández, S.N., López, N.C., Sequeira, M.E. y Brandizi, L.D.**, 2016. Estudio preliminar de agua superficial para el desarrollo socio-económico complementario en una comarca turística. *Revista Estudios Ambientales*, 4, pp. 42-64.
- Holm-Hansen, O., Lorenzen, C. J., Holmes, R. W. y Strickland, J. D. H.**, 1965. Fluorometric determination of chlorophyll. *J Cons Perm Int Explor Mer* 30:3-15.
- Schefer, J. C.**, 2004. Los recursos hídricos y el abastecimiento de agua: Región de Bahía Blanca. Bahía Blanca. Argentina: CEPADE.
- Strickland, J.D. y Parsons, T.R.**, 1972. A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada Bulletin, 2da Edición, 1-311.



DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ESPECIES QUÍMICAS DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL SUDESTE DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

SPATIAL DISTRIBUTION OF ARSENIC CHEMICAL SPECIES IN GROUNDWATER FROM SOUTHEASTERN BUENOS AIRES PROVINCE

Robles, A.¹; Chiodi, L.^{2,3}; Polizzi, P.^{2,3}; Romero, M.B.^{2,3}; Dolagaratz Carricavur, A.^{2,3}; Garay, F.⁴; Gerpe, M.^{2,3}

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata. 2 Laboratorio de Toxicología Ambiental, Departamento de Ciencias Marinas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata. 3 Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina. 4 Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

msgerpe@mdp.edu.ar

Resumen

El agua subterránea es usada como agua de bebida por lo que evaluar la presencia de especies químicas con distinta toxicidad es relevante. En el presente estudio se ha analizado formas de arsénico (III y V) y arsénico total en ciudades del sudeste de la Provincia de Buenos Aires, zona con escasa o nula información, y su relación con parámetros físico-químicos. Las muestras de agua correspondieron a pozos domésticos, de canilla y de red, y las determinaciones fueron realizadas por Voltamperometría de Onda Cuadrada con Redisolución Anódica. La zona de Necochea presentó los valores mínimos, mientras que en Mar Chiquita, la ciudad más al norte analizada, se encontraron las concentraciones máximas. As(III) presentó concentraciones significativamente inferiores a las correspondiente a As(V) en todos los sitios de muestreo. El análisis de Componentes Principales indicaron correlación de As(III) con oxígeno disuelto, y As total y As(V) con alcalinidad.

Palabras claves: arsénico, mapas de distribución, aguas subterráneas, parámetros físico-químicos.

Introducción

En la provincia de Buenos Aires existen mapas de relevamiento de concentraciones de arsénico total (Ast) en agua subterránea; si bien hay zonas en el sudeste de la misma con escasa o nula información, y menor aún es la distribución geográfica considerando sus especies químicas de manera diferencial. Las aguas subterráneas son usadas como agua de bebida, y debido a la toxicidad diferencial entre ambas formas químicas, As(III) >>> As(V), conocer su concentración, relación entre ambas y distribución es importante. Asimismo, la presencia de cierta especie química en las aguas está asociada a características del acuífero y ciertos parámetros que definen o influyen la presencia de alguna de ellas de manera predominante. El objetivo del presente estudio fue analizar la distribución espacial de las especies químicas de As(III) y As(V) en agua subterránea del sudeste de la Provincia de Buenos Aires, identificando áreas con valores superiores a 10 µg/L (Límite Máximo Permitido para consumo; OMS, 2012), y relacionar la presencia de dichas formas con parámetros físico-químicos.

Materiales y métodos

El área de estudio se encuentra localizada en la región costera sudeste de la provincia de Buenos Aires, Argentina (38° 50' S, 57° 44' O). Los sitios de muestreo fueron seleccionados teniendo en cuenta las principales ciudades de la zona y las actividades que en ellas y/o zonas aledañas se desarrollan; las mismas fueron Mar Chiquita (MCH), Mar del Plata (MDP), Miramar (MIR), Comandante Nicanor Otamendi (OT) y Necochea (NEC). Las muestras (n = 60) de agua subterránea fueron recolectadas de canillas, pozos domésticos y de los pozos del sistema de servicio público de abastecimiento de agua potable. Las concentraciones de As(III) fueron

determinadas mediante Voltamperometría de Onda Cuadrada con Redisolución Anódica (Bodewig et al. 1982), por diferencia se obtienen las concentraciones de Ast luego de la reducción de As(V) (no electroactivo) a As(III). El límite de detección fue 0,18 µg/L. El pH y alcalinidad fueron determinados, en el momento de la toma de la muestra, mediante un analizador multiparamétrico (Horiba U-10), mientras que el oxígeno disuelto por el método de Winkler.

Para obtener una distribución geográfica de As en mapas de las zonas analizadas, se ubicaron en cada pozo georeferenciado las concentraciones de As(III) y Ast. Mediante datos del Instituto Geográfico Nacional (IGN, <http://www.ign.gob.ar/sig>) y datos propios del Grupo de Extensión Geomática (Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNMDP). Los resultados obtenidos en cada sitio fueron incorporados en mapas de distribución geográfica, donde se ubicaron las concentraciones de As(III) y Ast. Asimismo, se aplicó un índice arbitrario de colores y tamaños para establecer el riesgo asociado a las mismas. Se probó la homoscedasticidad y normalidad de los valores, y las diferencias entre pozos fueron chequeadas mediante test de t de Student y ANOVA de un factor. Las correlaciones entre parámetros se llevaron a cabo mediante el análisis de Componentes Principales. El tratamiento estadístico se realizó mediante el programa Statistica 99.

Resultados y Discusión

As(V) fue la especie predominante en todos los sitios de muestreo con concentraciones entre 8,3 µg/L y 76,9 µg/L. Esta superioridad de la especie química se debe al ambiente oxidante de las aguas subterráneas de la zona (Smedley et al, 2002). Los valores máximos fueron encontrados en MCH (Fig. 1), mientras que NEC presentó los más bajos (Fig. 2). Las concentraciones medias de los sitios MIR, OT, MDP (Fig. 3, 4, 5) y NEC fueron del orden de 20 µg/L, mientras que las correspondientes a MCH superaron los 30 µg/L. Por su parte, As(III) estuvo presente en el 83% de los pozos, con concentraciones significativamente inferiores ($p < 0,05$) a aquellas de Ast, con un rango entre 0,7 µg/L y 14,4 µg/L, con valores medios inferiores a 5 µg/L. Las concentraciones de As(V) fueron superiores ($p < 0,05$) a aquellas de As(III) en el 100% de los sitios analizados, y Ast superó el Límite Máximo Permitido para agua de bebida (10 µg/L; WHO, 2001) en todos los pozos. Las concentraciones de As(III), As(V) y As total en el área estudiada fueron inferiores ($p < 0,05$) a aquellas informadas en bibliografía para zonas abastecidas por el mismo acuífero (Nicolli et al, 2012; Campaña et al, 2014; Sigrist et al, 2013; Smedley et al, 2002).

Los valores de pH se presentaron en un rango de 6,3-10,3, con características entre neutralidad y alcalinidad, y donde las concentraciones de Ast superiores se asocian a valores de pH alcalinos. La alcalinidad se encontró en el rango de 204,9-1274,6 mg/L, y los niveles de oxígeno disuelto se encontraron entre 2,4–10,7 mg/L. El análisis de Componentes Principales indicaron asociación de As(V) y Ast con alcalinidad, mientras que As(III) se relaciona con oxígeno disuelto, resultados encontrados en la mayoría de los sitios de muestreo. Los resultados de los parámetros encontrados coincidieron con aquellos publicados para aguas subterráneas del acuífero Chaco-Pampeano (Smedley et al., 2002; Paoloni et al., 2009).

Los mapas de distribución con puntos georeferenciados de Ast demostraron que todos los sitios presentaron concentraciones superiores a 10,01 µg/L, sin presencia de puntos por debajo de dicho valor (puntos verdes). En las Fig. 1 a 5 se presentan los mapas de concentraciones de Ast y As(III). Las frecuencias de los rangos de concentraciones indican que los niveles 10,01-20,00 µg/L y 20,01-30,00 µg/L fueron los más frecuentes en los sitios MIR y MDP (>40% en ambos rangos), mientras que en NEC, la mayor frecuencia fue para las concentraciones 10,01 – 20,00 µg/L (60%) y en OT, lo fue para el rango 20,01 – 30,00 µg/L (50%). MCH presentó los rangos de concentraciones más elevados de todos los sitios (>30,01 µg/L), siendo los rangos más frecuentes de 30,01 – 40,00 µg/L (40%) y > 50,01 µg/L (40%). En cada sitio de muestreo fue considerado que no existió suficiente evidencia para afirmar la existencia de autocorrelación espacial y por lo tanto cada pozo de cada sitio fue considerado como una muestra independiente. Por lo tanto, fueron evaluadas las diferencias entre los pozos de cada sitio, siendo estadísticamente significativas ($p < 0,05$) para As(III) y As(V), excepto para este último en MDS ($p > 0,05$).

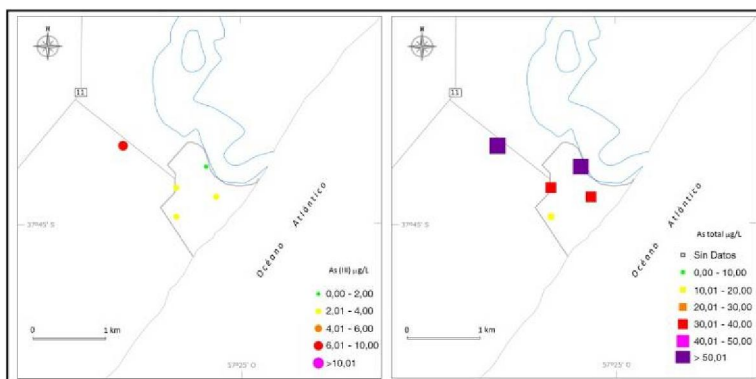


Figura 1. Distribución geográfica de As(III) y As total ($\mu\text{g/L}$) en el sitio Mar Chiquita (MCH). Línea gris: límite ejidal de la localidad y rutas de acceso.

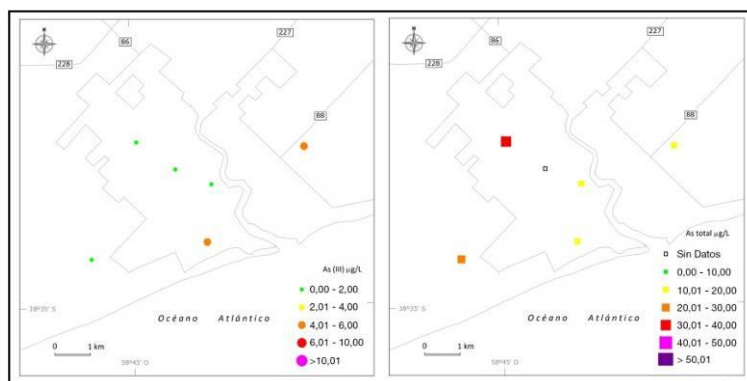


Figura 2. Distribución geográfica de As(III) y As total ($\mu\text{g/L}$) en el sitio Necochea (NEC).

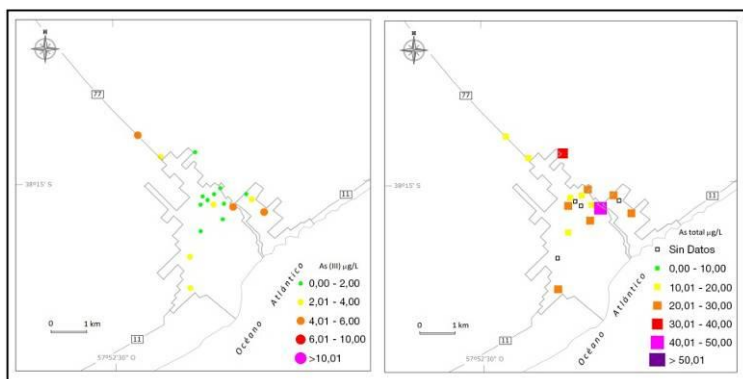


Figura 3. Distribución geográfica de As(III) y As total ($\mu\text{g/L}$) en el sitio Miramar (MIR).

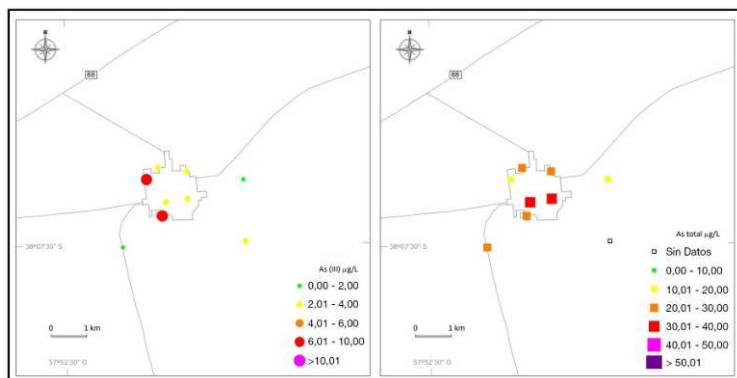


Figura 4. Distribución geográfica de As(III) y As total ($\mu\text{g/L}$) en el sitio Otamendi (OT).

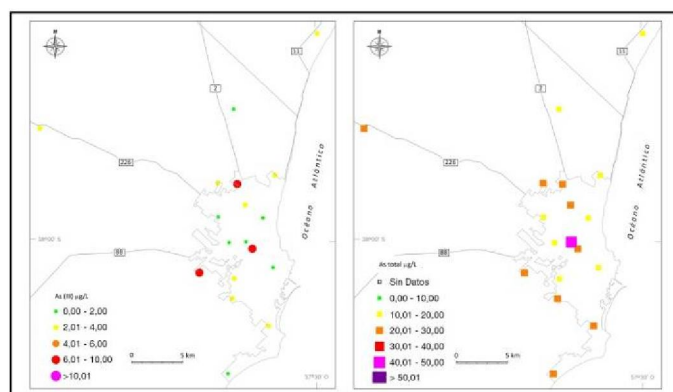


Figura 5. Distribución geográfica de As(III) y As total ($\mu\text{g/L}$) en el sitio Mar del Plata (MDP).

Conclusiones

Se presentan los primeros mapas de distribución georeferenciados de especies químicas en agua subterránea del SE de la Provincia. As(V) fue superior a As(III) en todos los sitios de muestreo. Necochea presentó las concentraciones mínimas, mientras que hacia el norte de la zona evaluada los valores fueron máximos, sitio Mar Chiquita. As(V) y Ast se asoció con la alcalinidad del agua, mientras que As(III) con oxígeno disuelto.

Bibliografía

- Bodewig, F.G., Valenta, P. y Nürnberg, H.W.** 1982. Trace Determination of As(III) and As(V) in Natural Waters by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 311: 187-191.
- Campana, D. H., Airasca, A. y Angeles, G.** 2014. Arsenic in groundwater of the southwestern Buenos Aires province, Argentina. In: Litter, M.I.; Nicolli, H.B.; Meichtry, J.M.; Quici N.; Bundschuh, J.; Bhattacharya, P.; Naidu, R. (Eds.). *Proceeding of the 5th International Congress on Arsenic in the Environment*, Buenos Aires, Argentina, 11-16 May 2014. *One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1913- 2014)*. Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-1-138-00141-1. 148 - 150.
- Instituto Geográfico Nacional** <http://www.ign.gob.ar/sig> Acceso: 3 de marzo de 2016.
- Nicolli, H. B., García, J. W., Falcón, C. M. y Smedley, P. L.** 2012. Mobilization of arsenic and other trace elements of health concern in groundwater from the Salí River Basin, Tucumán Province, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(2): 251-262.
- OMS.** Organización Mundial de la Salud. 2014. (<http://www.who.int/bulletin/volumes/92/8/13-128496/en/>) Acceso: 12 de noviembre de 2016.
- Paoloni, J.D., Sequeira, M.E. Espósito, M.E. Fiorentino, C.E. y Blanco, M. del C.** 2009. Arsenic in Water Resources of the Southern Pampa Plains, Argentina. *Journal of Environmental and Public Health*, 2009: 1-7.
- Sigrist, M.; Albertengo, A.; Brusa, L.; Beldoménico, H. y Tudino, M.** 2013 Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina. *Applied Geochemistry*, 39: 43-48.
- Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G.** 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5): 517-568.



DINÁMICA ESPACIAL Y ESTACIONAL DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DEL AGUA EN UNA CUENCA PATAGÓNICA ARGENTINA

SPATIAL AND SEASONAL DYNAMICS OF WATER PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS OF AN ARGENTINE PATAGONIAN BASIN

Scordo, Facundo^{1,2}; Spetter, Carla V.^{1,2}; Baleani, C.A.¹; Piccolo, M. Cintia^{1,3}; Perillo, Gerardo M.E.^{1,4}

¹Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), CONICET/UNS, Bahía Blanca, Argentina,

²Departamento de Química (UNS) Bahía Blanca, Argentina, ³Departamento de Geografía y Turismo (UNS), Bahía Blanca, Argentina, ⁴Departamento de Geología (UNS), Bahía Blanca, Argentina.

sscordo@criba.edu.ar

Resumen

Se analizaron las principales características físicas, químicas y biológicas de los cuerpos de agua de la cuenca del río Senguer para establecer sus variaciones espaciales y estacionales. En cada estación del año se midió la concentración de clorofila a (cl a), sedimentos en suspensión (SST), salinidad (S), pH, oxígeno disuelto (OD) y profundidad de disco de Secchi (en lagos). Los parámetros físico-químicos de los ríos y lagos de la cuenca varían espacial y estacionalmente, relacionado con las condiciones climáticas, litológicas y de cobertura y uso del suelo. Entre los dos extremos de la cuenca el lago Fontana (FO, en la cordillera de los Andes) y el lago Musters (MU, en la meseta patagónica) observamos importantes diferencias en OD ($FO = 9,4 \pm 0,7 \text{ mg L}^{-1}$; $MU = 8,9 \pm 3,8 \text{ mg L}^{-1}$), SST ($FO = 0,4 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$; $MU = 4,3 \pm 2,6 \text{ mg L}^{-1}$), S ($FO = 14 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$; $MU = 278 \pm 9 \text{ mg L}^{-1}$) y Cl a ($FO = 0,4 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$; $MU = 4,1 \pm 6,2 \text{ mg L}^{-1}$).

Palabras clave: lago Fontana, lago Musters, río Senguer, parámetros físico-químicos.

Introducción

Los lagos y ríos son considerados sensores de la variabilidad climática y la actividad antrópica (Adrian et al., 2009). La cuenca del río Senguer localizada en el centro de la Patagonia Argentina (Fig. 1) tiene su cabecera en la cordillera de los Andes y finaliza en la Patagonia extra-andina. Dentro de la cuenca se presenta una serie de gradientes climáticos (precipitación, temperatura), topográficos y de usos antrópicos. Los cuerpos de agua se encuentran distribuidos espacialmente en distintos sectores de esos gradientes. Sin embargo, hasta el presente no se han analizado las variaciones espaciales ni estacionales de los ríos y lagos de la cuenca. En este trabajo se analizan y describen la dinámica espacial y estacional de las principales características físico-químicas y biológicas de los cuerpos de agua de la cuenca del río Senguer. Se estudió desde el lago Fontana (en la cordillera de los Andes), el río Mayo y el río Senguer en todo su recorrido, hasta su finalización en el lago Musters (en la meseta patagónica). Se relacionó la calidad del agua con la estacionalidad climática, la cobertura de suelo y la actividad antrópica.

Materiales y Métodos

Entre mayo de 2015 y enero de 2016 se muestreó estacionalmente los lagos Fontana y Musters y seis sitios a lo largo de los ríos permanentes de la cuenca (Fig. 1). Las mediciones se hicieron siguiendo un eje desde la cordillera de los Andes (cuenca alta) hasta el centro de la Patagonia extra-andina (cuenca baja). Los sitios y las profundidades de muestreo se eligieron según recomendaciones de la OMS (Bartram y Balance, 1996) y APHA-AWWA-WEF (1998).

En los lagos se determinó la transparencia del agua utilizando un disco Secchi (PDS; m). En ríos y lagos se utilizaron sondas multiparamétricas YSI 6600 V2-4 y HORIBA U10® para medir temperatura (T °C), salinidad (S; mg L^{-1}), pH y oxígeno disuelto (OD; mg L^{-1}). En ríos y lagos se tomaron muestras de agua a -0,5 m para determinar sólidos en suspensión total, orgánico e inorgánico (SST, SSO, SSI, respectivamente; mg L^{-1}). En los lagos las muestras de agua

también se usaron para determinar concentración de clorofila a ($Cl\ a$; $\mu g\ L^{-1}$). Para la determinación de $Cl\ a$ y de sólidos en suspensión, el agua se filtró a través de filtros de membrana de fibra de vidrio grado F (47 mm de diámetro y $0,7\ \mu m$ de diámetro de poro).

La concentración de $Cl\ a$ y de feopigmentos se obtuvo por método espectrofotométrico según APHA-AWWA-WEF (1998). Para la obtención de SST los filtros utilizados fueron secados en estufa a $60\ ^\circ C$ hasta peso constante y su concentración se obtuvo por diferencia de peso. Posteriormente, estos filtros fueron muflados ($500\ ^\circ C$, 3h) y pesados nuevamente. La diferencia de peso entre el filtro secado a estufa y el muflado corresponde a los SSO. Finalmente, la diferencia entre los SST y los SSO representa el SSI. Para todas las variables se calcularon estadísticos descriptivos anuales y estacionales básicos. Para analizar las relaciones entre las variables se realizó un análisis de correlación de Spearman.

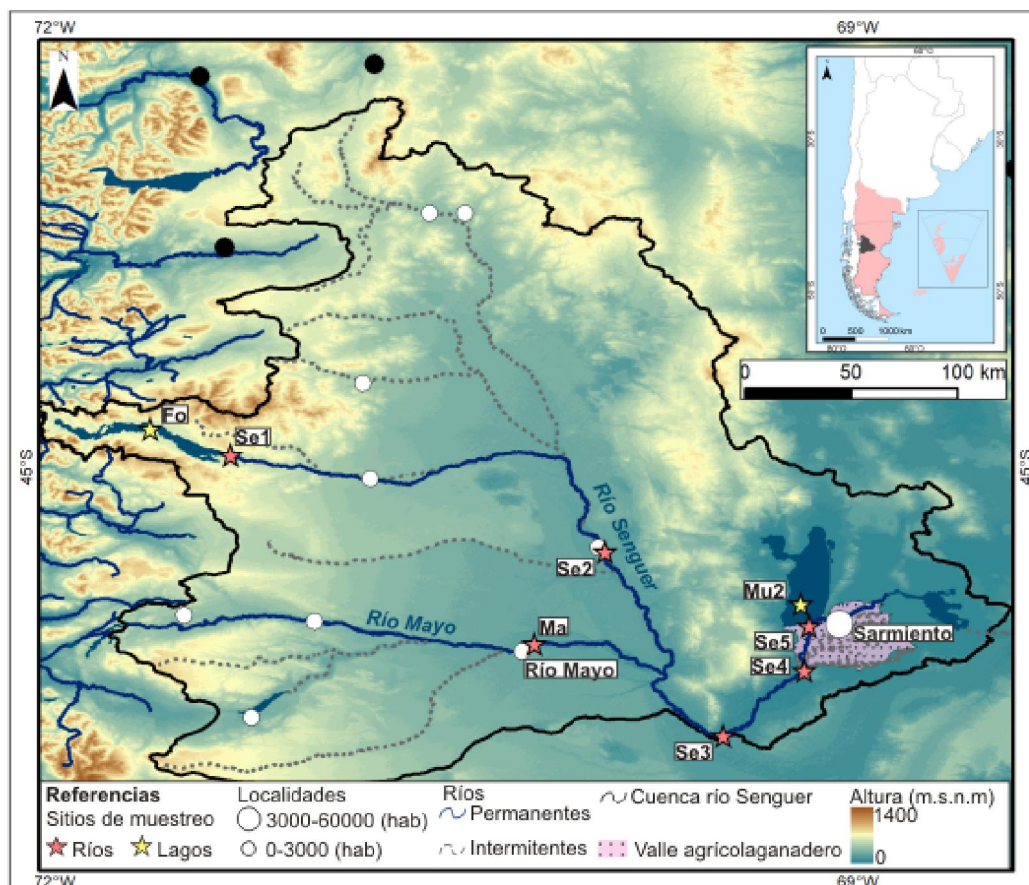


Figura 1. Sitios de medición y muestreo. Fo: lago Fontana; Se1: cabecera del río Senguer; Se2: río Senguer previo a la confluencia con el Mayo; Ma: río Mayo luego de la localidad río Mayo; Se3: río Senguer luego de la confluencia con el Mayo; Se4: río Senguer previo a la toma de canal de riego; Se5: río Senguer luego de las tomas para riego y previo a la entrada en el lago Musters; Mu2: lago Musters.

Resultados y Discusión

En la región donde se localiza la cuenca del río Senguer las condiciones climatológicas cambian significativamente desde la cordillera de los Andes (promedio anual de precipitación 900 mm, temperatura media anual fue $7,5\ ^\circ C$, amplitud térmica anual $13,4\ ^\circ C$) hasta el sector de mesetas en el centro del continente (promedio anual de precipitación 159 mm, temperatura media anual fue $11,5\ ^\circ C$, amplitud térmica anual $15,1\ ^\circ C$) (Scordo, 2018). Lo mismo ocurre con las características geomorfológicas, litológicas y la cobertura vegetal. La cordillera está compuesta principalmente de rocas ígneas y metamórficas poco erosionables (Ramos, 1999) y la vegetación característica es el bosque andino patagónico (Valladares, 2004). Mientras que, las mesetas tapizada por estepa arbustiva (Valladares, 2004) se encuentran compuestas principalmente de rocas sedimentarias (Cobos y Panza, 2003) susceptibles a la erosión (Fig. 2). A su vez, un gradiente de ocupación y uso del suelo se produce desde la cuenca alta a la baja. Pocos pobladores estables se encuentran en el lago Fontana; mientras que, al sur del lago Musters, se localiza un gran valle agrícola-

ganadero y 11.000 personas habitan en Sarmiento (Scordo 2018). Todas las condiciones descriptas influyen en la calidad del agua del río Senguer a lo largo de su recorrido.

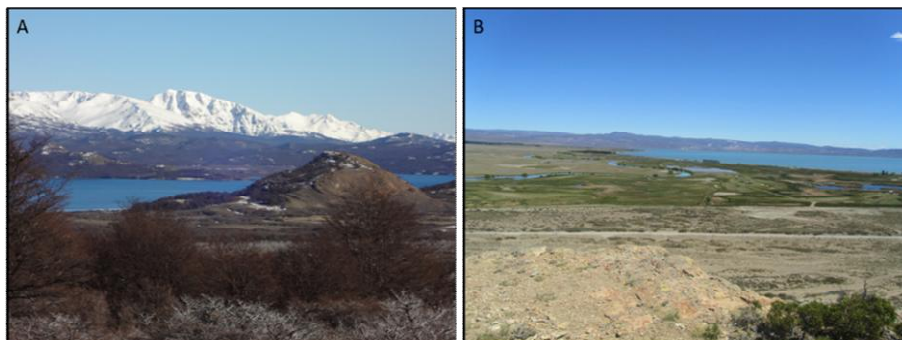


Figura 2. Se observa las diferencias en características geomorfológicas, geológicas y de cobertura del suelo entre el lago Fontana (cuenca alta) (A) y el Musters (cuenca baja) (B).

La concentración de los SST en todos los cuerpos de agua de la cuenca ($< 16 \text{ mg L}^{-1}$) se encontró por debajo de los límites que afectan a la gran mayoría de los organismos acuáticos según estudios internacionales (Chapman et al., 2017). La concentración de SST aumentó conforme el río atraviesa los sectores más urbanizados y de uso agrícola-ganadero: Ma ($6,1 \pm 9,0 \text{ mg L}^{-1}$), Se5 = ($10,7 \pm 5,0 \text{ mg L}^{-1}$). El dragado de canales para riego, la remoción de cobertura vegetal y el pisoteo animal son algunos de los motivos que contribuyen a ese incremento. Las fracciones de SSO y SSI son afectadas por la cobertura del suelo. La mayoría de los sitios de muestro están rodeados de terreno escasamente vegetado y mayormente compuestos de rocas sedimentarias y los SSI representaron en promedio un 75 % de los SST. Solo en el lago Fontana el SSO ($0,3 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) fue mayor al SSI ($0,1 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$), esto probablemente se deba al arrastre de material vegetal por lavado de suelo. Los valores más elevados de SST se registraron en el invierno y la primavera, estaciones donde se producen las mayores precipitaciones pluviales, que por escorrentía superficial arrastran material particulado. Sin embargo, en alguno de los sitios de muestreo los SSO presentaron mayores valores en el verano y la primavera, debido a que la temperatura y las horas de luz favorecen el desarrollo de las organismos acuáticos (Wetzel, 2001).

La S aumentó más de un orden de magnitud entre la cuenca alta (Fo: $14 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$) y la baja (Mu2: $278 \pm 9 \text{ mg L}^{-1}$). Sin embargo, los valores siempre se encontraron por debajo de los límites nacionales (1500 mg L^{-1} ; CCA, 2007) e internacionales (1000 mg L^{-1} ; OMS, 1996) permitidos para el consumo humano. En los sitios cercanos a los núcleos urbanos y agrícola-ganaderos (Ma y Mu2) la S fue mayor. Resultados similares han sido detectados para otros ríos argentinos cercanos a zonas urbanizadas (Sastre et al., 1998; Miserendino et al., 2008, 2011). Los valores más elevados de S mayormente ocurrieron durante los meses de otoño y verano en los cuales la temperatura, velocidad del viento y evaporación fue mayor y los caudales son menores. Todos esos factores contribuyen a la concentración de los iones y cationes disueltos (Wetzel, 2001).

En general, el pH de los cuerpos de agua de la cuenca fue levemente alcalinos ($8,0 \pm 0,8$), característica común de los ríos (Sastre et al., 1998; Miserendino et al., 2008, 2011) y lagos (Díaz et al., 2000, 2007; Izaguirre et al., 2016) de la Patagonia. Los valores encontrados permiten el desarrollo normal de la biota acuática.

El OD estuvo altamente relacionado con la temperatura del agua lo que generó que en verano los valores de OD disminuyeran significativamente ($5,5 \pm 4,0 \text{ mg L}^{-1}$) en comparación a los del invierno ($11,0 \pm 1,2 \text{ mg L}^{-1}$). A su vez, en los sitios de muestreo localizados en sectores más cercanos a la cordillera (donde la variación térmica estacional es menor) el OD fluctuó menos. En el lago Musters, durante la estación estival, el OD fue 5 mg L^{-1} y es un parámetro que debería continuar monitoreándose, ya que se encuentra cercano al límite inferior ($4,0 \text{ mg L}^{-1}$) que permite la vida de los salmónidos (EPA, 1986). La caída en los valores de OD en lagos de la Patagonia durante el verano también fue detectada por Baigun (2001), quien postuló que durante esa época los peces se refugian en las zonas más profundas, frías y oxigenadas.

Los parámetros como S, pH, SST, OD, así como el estado trófico del lago Fontana se corresponden con los valores definidos por Quirós y Drago (1999) para un lago andino patagónico. A lo largo del



año las variables se mantuvieron relativamente estables a pesar de la gran variación de la temperatura del agua entre el invierno (4,0 °C) y el verano (10,6 °C). La Cl_a aumentó levemente (0,30 $\mu\text{g L}^{-1}$) durante la estación estival; sin embargo, siempre se mantuvo por debajo del límite superior de la ultra-oligotrofia (< 1 $\mu\text{g L}^{-1}$; OCDE, 1982). La PDS (-12 m) en este cuerpo de agua también se correspondió con la de un lago ultra-oligotrófico.

El lago Musters presentó características típicas de un lago de la región extra-andina (Quirós y Drago, 1999). Estacionalmente, las variables analizadas fluctuaron más que en el Fontana. Esto se asocia a su localización en la cuenca y a la estacionalidad climática en ese sector. La temperatura del agua más cálida del verano (+12,0 °C), junto al aporte de nutrientes derivado de la máxima escorrentía durante la primavera, conllevan a que la Cl_a aumente 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ durante la estación estival. En general, el lago es mesotrófico a excepción del invierno donde debido a las bajas temperaturas (4,5 °C) la Cl_a se corresponde con la de un ecosistema oligotrófico (< 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$; OCDE, 1982). La PDS (-3,5 m) en Musters se corresponde con la de un lago mesotrófico.

Conclusiones

Los parámetros físico-químicos de los ríos y lagos de la cuenca del río Senguer varían espacial y estacionalmente, relacionado con las condiciones climáticas, litológicas y de cobertura y uso del suelo. Esto quedó particularmente reflejado entre los dos extremos de la cuenca, el lago Fontana (cordillera de los Andes) y el lago Musters (meseta patagónica), donde observamos significativas diferencias de OD, SST, S y Cl_a .

Bibliografía

- APHA-AWWA-WEF**, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. L. S. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton. APHA, Washington.
- Bartram, J. y Balance, R.**, 1996. Water quality monitoring: a practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programs. Programa de las Naciones Unidas para el Medio ambiente, Londres.
- Baigun, C., Marinone, M.C.**, 1995. Cold-temperate Lakes of South America: Do they Fit Northern Hemisphere Models? Arch Hydrobiol. 135(1): 23-51.
- [CAA] Código Alimentario Argentino**, 2007. Agua potable de suministro público y agua potable de uso domiciliario. http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/Capitulo_XII.pdf
- Chapman, P.M., Hayward, A., Faithful, J.**, 2017. Total Suspended Solids Effects on Freshwater Lake Biota Other than Fish. Bull Environ Contam Toxicol. 99(4): 423-427.
- Cobos, J.C., Panza, J.**, 2003. Hoja geológica 4769-IV, El Pluma (1:250.000). SEGEMAR.
- EPA**, 1986. Quality Criteria for Water. Office of Water Regulations and Standards, Washington.
- Miserendino, M.L., Brand, C., Di Prinzio, C.**, 2008. Assessing urban impacts on water quality, benthic communities and fish in streams of the Andes Mountains, Patagonia (Argentina). Water Air Soil Pollut. 194(1): 91-110.
- Miserendino, M. L., Casaux, R., Archangelsky, M., Di Prinzio, C.Y., Brand, C., Kutschker, A.M.**, 2011. Assessing land-use effects on water quality, in-stream habitat, riparian ecosystems and biodiversity in Patagonian northwest streams. Sci Total Environ. 409(3): 572-584.
- OCDE**, 1982. Valores límites de la OCDE para un sistema abierto de clasificación trófica. En: S.O. Ryding, W. Rast. El control de la eutrofización en lagos y pantanos. Ediciones Pirámide, Madrid.
- Quirós, R., Drago, E.**, 1999. The environmental state of Argentinean lakes: An overview. Lake Reservoir Manag. 4(1-2): 55-64.
- Ramos, V.A.** 1999., Las provincias geológicas del territorio argentino. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales. 29(3): 41-96.
- Scordo, F.**, 2018. Dinámica integral de los recursos hídricos de la cuenca del río Senguer. <http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/4386/1/TesisScordo.pdf>
- Sastre, V., Santinelli, N., Otaño, S. H., Iwanishevich, M. E.**, 1998. Water quality in the lower section of the Chubut River. Patagonia. Argentina. Verh Internat Verein Theor Angew Limnol. 26(3): 951-955.
- Valladares, A.**, 2004. Cuenca de los ríos Senguer y Chico. Argentina (Cuenca n°66). Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, República Argentina. <https://www.mininterior.gov.ar/obras-publicas/pdf/66.pdf>
- Wetzel, R. G.**, 2001. Limnology: Lake and River Ecosystems. San Diego, USA: Elsevier B.V.



CARACTERIZACIÓN DE SEDIMENTOS SUJETOS O NO A ACTIVIDADES ANTROPOGÉNICAS (GOLFO NUEVO, PATAGONIA ARGENTINA)

CHARACTERIZATION OF SEDIMENT SUBJECT OR NOT TO ANTHROPOGENIC ACTIVITIES (GOLFO NUEVO, PATAGONIA ARGENTINA)

Sturla Lompré, Julieta^{1,2}; Commendatore, Marta²; Ferrando, Agustina^{2,3,4}

¹Laboratorio de Química Ambiental y Ecotoxicología (LAQUIAE), Centro para el Estudio de Sistemas Marinos (CESIMAR) (CCT CONICET-CENPAT), Puerto Madryn, Chubut, Argentina;

²Laboratorio de Oceanografía Química y Contaminación de Aguas (LOQyCA) (CCT CONICET-CENPAT), Puerto Madryn, Chubut, Argentina; ³Laboratorio de Química Ambiental y Ecotoxicología (LAQUIAE), Instituto de Diversidad y Evolución Austral (IDEAUS) (CCT CONICET-CENPAT), Puerto Madryn, Chubut, Argentina; ⁴Facultad Regional Chubut (UTN-FRCH), Universidad Tecnológica Nacional, Puerto Madryn, Chubut, Argentina.

julieta.sturla.l@gmail.com

Resumen

Contaminantes orgánicos como el tributilestaño (TBT) son particularmente tóxicos para la fauna marina. El objetivo de este trabajo fue caracterizar un sitio contaminado crónicamente (Muelle Luis Piedrabuena-MLP) y otro sin signos de impacto antrópico (Cerro Avanzado-CA) previo al desarrollo de un experimento para evaluar la respuesta de la comunidad macrobentónica al TBT. Para ello, se colectaron muestras de sedimento ($n=3$) con un corer (diámetro: 11 cm, altura: 15 cm) y se realizó la determinación de parámetros "in situ". Los resultados indicaron mayores porcentajes de humedad y materia orgánica en MLP cerca de la superficie ($46,7 \pm 4,1\%$ y $2,8 \pm 0,2\%$ versus $27,0 \pm 1,0\%$ y $1,2 \pm 0,3\%$ en profundidad, respectivamente), mientras que en CA la distribución de estos parámetros fue homogénea ($28,5 \pm 1,2\%$ y $1,5 \pm 0,1\%$, respectivamente). Con respecto a los análisis biológicos, la clase Polychaeta fue la más abundante en ambos sitios mientras que Anfípoda y Bivalvia predominaron en MLP y CA, respectivamente.

Palabras clave: Indicadores, Contaminación, Actividad portuaria, Polychaeta.

Introducción

La contaminación marina puede ser crónica o aguda dependiendo si el aporte de contaminantes es continuo en el tiempo o si ocurre en un único evento, asociado en general a una descarga accidental de una cantidad elevada del mismo (Gonzalez, 2014). En ambos casos, se producen efectos en el hábitat y la biota. Los organismos bentónicos cumplen un rol fundamental en el equilibrio natural del ecosistema (Michaud et al., 2006; Gilbert et al., 2003) y constituyen eslabones estratégicos en la trama trófica. Muchos de estos organismos son bioturbadores (i.e., provocan la movilización de partículas y la introducción de oxígeno a los sedimentos), por lo que, a través de su actividad, favorecen la biodegradación de los compuestos orgánicos mediada por los microorganismos bentónicos (Arndt et al., 2013). Tanto la actividad de bioturbación como la degradación de compuestos orgánicos como el tributilestaño (TBT) en la columna sedimentaria podrían ser diferentes en sitios con historia crónica de contaminación por TBT y otros relativamente prístinos.

El objetivo de este trabajo fue caracterizar un sitio contaminado crónicamente por TBT (Muelle Luis Piedrabuena-MLP) y otro sin signos de impacto antrópico (Cerro Avanzado-CA) previo al desarrollo de un experimento con diferentes concentraciones de TBT en condiciones *ex situ*. Este último, se realizará en una etapa posterior de este estudio con el fin de evaluar la respuesta de la comunidad macrobentónica a la exposición al TBT y la degradación del mismo en la columna sedimentaria, considerando identificar en la comunidad a especies que puedan ser utilizadas como bioindicadores de contaminación.

Materiales y Métodos

En noviembre de 2018, se realizó una campaña de muestreo a los sitios MLP y CA (figura 1), en la cual se colectaron muestras de sedimento ($n=3$) con un corer (diámetro: 11 cm, altura: 15 cm), y se realizó la determinación de parámetros *in situ* en el agua de mar con una sonda multiparámetro. Las columnas sedimentarias fueron fraccionadas en tres secciones (0-2 cm; 2-4 cm y 4-10 cm) para su caracterización física, química y biológica. La granulometría de los sedimentos se determinó por un método láser (equipo denominado Mastersizer 2000). Los porcentajes de humedad y materia orgánica se determinaron por secado en estufa (24 h a 105°C) y calcinación en mufla (4 h a 450°C), respectivamente. Para el análisis cuali y cuantitativo de las comunidades macrobentónicas, se realizó la fijación (formaldehído 5%), tamizado (500 micras) y preservación (alcohol 70%) de las muestras de sedimento. El conteo y la identificación de los organismos se realizaron mediante una lupa binocular.

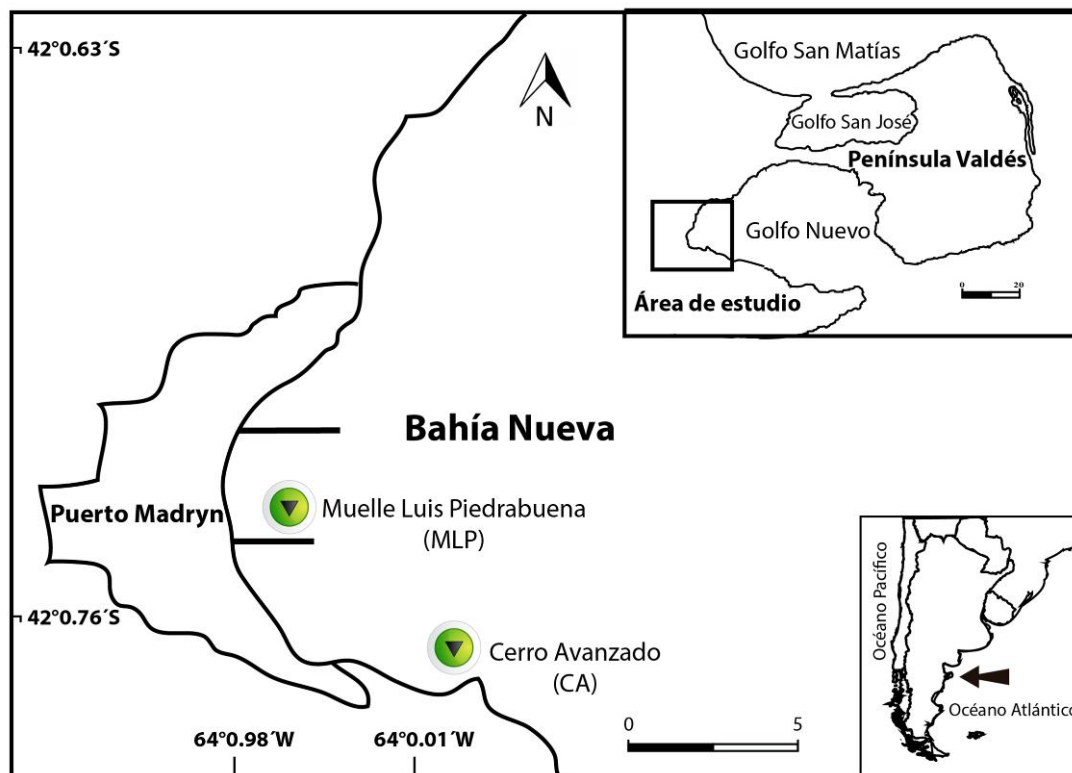


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo en el golfo Nuevo. MLP: Muelle Luis Piedrabuena; CA: Cerro Avanzado.

Resultados

Los resultados indicaron mayores porcentajes de humedad y materia orgánica en MLP cerca de la superficie ($46,7 \pm 4,1\%$ y $2,8 \pm 0,2\%$ versus $27,0 \pm 1,0\%$ y $1,2 \pm 0,3\%$ en profundidad, respectivamente) (figura 2), mientras que en CA la distribución de estos parámetros fue homogénea en toda la columna sedimentaria ($28,5 \pm 1,2\%$ y $1,5 \pm 0,1\%$, respectivamente) (figura 3).

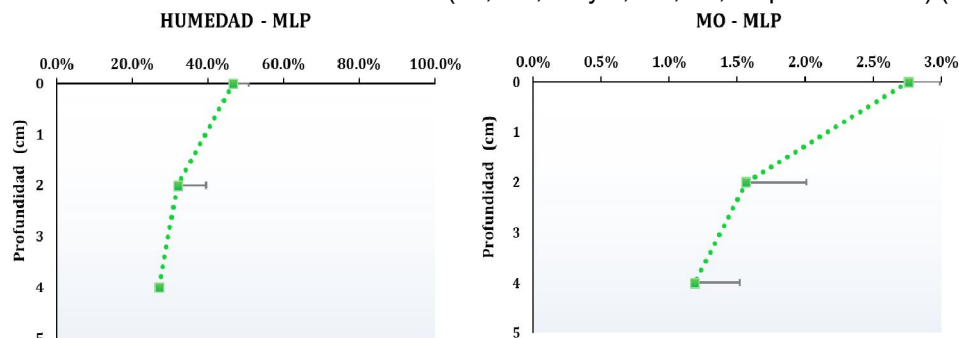


Figura 2. Porcentajes de humedad y materia orgánica registrados en los sedimentos provenientes del Muelle Luis Piedrabuena. MLP: Muelle Luis Piedrabuena; MO: Materia orgánica.

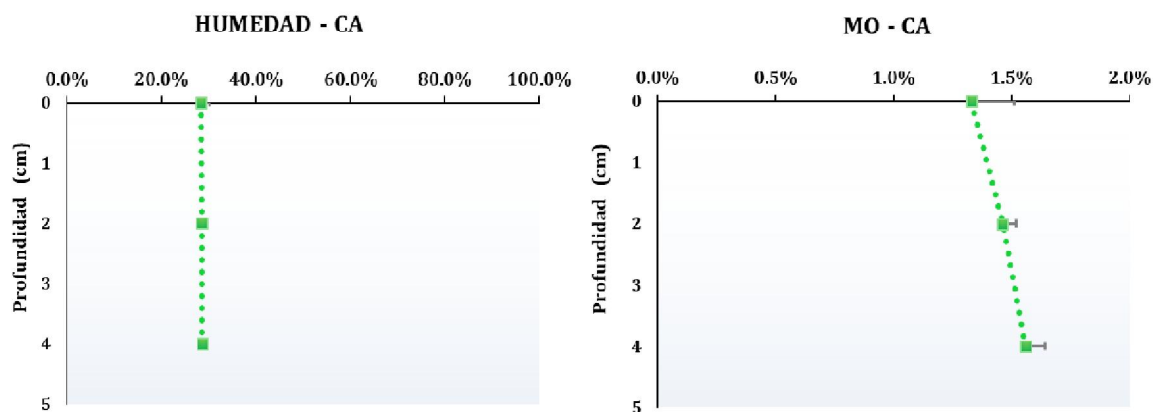


Figura 3. Porcentajes de humedad y materia orgánica registrados en los sedimentos provenientes de Cerro Avanzado. CA: Cerro Avanzado; MO: Materia orgánica.

Las determinaciones realizadas en el agua de mar de cada sitio indicaron una cierta similitud entre los mismos (Tabla 1). Por último, los análisis cuali y cuantitativos de las comunidades macrobentónicas realizados hasta el momento, indicaron que la clase Polychaeta fue la más abundante en ambos sitios mientras que las clases Anfípoda y Bivalvia también predominaron en MLP y CA, respectivamente (Tabla 2).

Tabla 1. Parámetros ambientales registrados en los sitios de muestreo. MLP: Muelle Luis Piedrabuena; CA: Cerro Avanzado; T: Temperatura; DO (%): Porcentaje de Oxígeno Disuelto; O (mg/l): Concentración de Oxígeno Disuelto; C: Conductividad; STD: Concentración de Sólidos Totales Disueltos; Sal: Salinidad; ORP: Potencial Redox; Prof: Profundidad.

Parámetro	MLP	CA
T (°C)	14,0	13,6
DO (%)	107,6	113,8
O (mg/L)	8,99	9,48
C	40,91	40,59
STD	33,76	33,76
Sal (ups)	34,15	34,13
pH	8,24	8,2
ORP (mV)	131,5	138,2
Prof (m)	25,0	9,5

Tabla 2. Abundancia absoluta de organismos macrobentónicos registrada en los sitios de muestreo. MLP: Muelle Luis Piedrabuena; CA: Cerro Avanzado.

Réplica	Capa (cm)	Bivalvia		Ostrácoda		Anfípoda		Polychaeta		Ophiuroidea		Copépoda		Nemertea	
		MLP	CA	MLP	CA	MLP	CA	MLP	CA	MLP	CA	MLP	CA	MLP	CA
Corer 1	0-2	4	29	7	0	28	2	6	21	0	0	0	2	0	0
	2-4	0	0	0	0	1	1	2	18	0	0	0	0	0	0
	4-10	0	4	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0
Corer 2	0-2	1	31	1	0	7	0	21	15	2	0	0	0	0	0
	2-4	0	2	0	0	0	2	5	14	0	0	0	0	0	0
	4-10	0	1	0	0	0	1	5	8	0	0	0	0	0	0
Corer 3	0-2	4	29	2	0	10	7	15	17	0	0	0	2	0	1
	2-4	0	1	0	0	0	1	17	8	0	0	0	0	0	0
	4-10	0	6	0	0	0	0	17	9	0	0	0	0	0	0

Conclusiones

Los sitios seleccionados para realizar los ensayos ecotoxicológicos con diferentes concentraciones de TBT en el laboratorio presentaron diferencias en la mayoría de los parámetros analizados hasta el momento. En particular, se registró un enriquecimiento orgánico en los primeros dos centímetros de la columna sedimentaria en MLP. Asimismo, si bien en ambos sitios, la clase más abundante fue Polychaeta, las clases Anfípoda y Bivalvia



predominaron en MLP y CA, respectivamente. Se espera que los resultados de este proyecto contribuyan a generar estrategias de conservación de la zona costera del golfo Nuevo.

Bibliografía

- Arndt, S., Jørgensen, B.B., LaRowe, D.E., Middelburg, J.J., Pancost, R.D. y Regnier, P.** 2013. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. *Earth-science reviews* 123: 53-86.
- Bigatti, G., Primost, M.A., Cledón, M., Averbuj, A., Theobald, N., Gerwinski, W., ... y Penchaszadeh, P.E.** 2009. Biomonitoring of TBT contamination and imposex incidence along 4700km of Argentinean shoreline (SW Atlantic: From 38S to 54S). *Marine Pollution Bulletin* 58(5): 695-701.
- Del Brio, F., Commendatore, M., Castro, I.B., Costa, P.G., Fillmann, G. y Bigatti, G.** 2016. Distribution and bioaccumulation of butyltins in the edible gastropod *Odontocymbiola magellanica*. *Marine Biology Research* 1-13.
- Gilbert, F., Hulth, S. y Aller, R.C.** 2003. The influence of macrofaunal burrow spacing and diffusive scaling on sedimentary nitrification and denitrification: an experimental and model approach. *Journal of Marine Research* 61: 101-125.
- Gonzalez, E.** 2014. Estudio de las comunidades macrobentónicas de una matriz sedimentaria prístina y su perturbación por contaminación con petróleo. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco.
- Michaud, E., Desrosiers, G., Mermillod-Blondin, F., Sundby, B. y Stora, G.** 2006. The functional group approach to bioturbation: II. The effects of the *Macoma balthica* community on fluxes of nutrients and dissolved organic carbon across the sediment-water interface. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 337:178-189.



TOLERANCIA Y ACUMULACIÓN DE AS EN CULTIVOS DE *RIVULARIA HALOPHILA* AISLADA DE LA LAGUNA NEGRA (CATAMARCA, ARGENTINA)

TOLERANCE AND ACCUMULATION OF AS IN *RIVULARIA HALOPHILA*'S CULTURE ISOLATED FROM THE LAGUNA NEGRA (CATAMARCA, ARGENTINA)

Soto Rueda, Eliana¹; Mlewski, Estela Cecilia¹; Borgnino, Laura^{1,2}

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET - Universidad Nacional de Córdoba, ²Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.

eli.soto.2@hotmail.com

Resumen

Rivularia halophila es una cianobacteria aislada de sedimentos de la Laguna Negra (Catamarca, Argentina). Las condiciones ambientales que presenta esta laguna hipersalina permiten el crecimiento de microorganismos tolerantes a condiciones extremas y a la presencia de metaloides, como el As. El objetivo de este estudio es evaluar la tolerancia de *R. halophila* a diferentes concentraciones de As (III y V). La tolerancia se determinó por el análisis de dosis-respuesta. Los resultados indican que *R. halophila* tiene una alta resistencia al As, en especial al As (V), con un CE_{50} de 4921,9 mg/L. Los resultados obtenidos al momento son prometedores en lo que se refiere a su potencial uso en procesos de bio-remoción de As, además de sentar bases en relación a la posible participación de esta cianobacteria en la precipitación de carbonatos en la Laguna Negra y su posterior incorporación de As.

Palabras clave: *Rivularia halophila*, Laguna Negra, arsénico.

Introducción:

La biomineralización es un proceso donde los microorganismos poseen un rol protagónico. Dicho proceso puede clasificarse según esté biológicamente inducido o biológicamente controlado. En éste último caso la actividad microbiana, mediante sus metabolismos, crea directamente las condiciones ambientales para la precipitación de minerales [1]. Los estromatolitos o microbialitos son claros ejemplos de la potencialidad de ciertas comunidades microbiológicas para la precipitación de carbonatos y su posterior litificación. Actualmente existen pocos lugares en el mundo donde se encuentran microbialitos activos; generalmente se encuentran asociados a ambientes extremos, donde la vida está bastante restringida. Un ejemplo es La laguna Negra (LN) (Catamarca, Argentina), un lago hipersalino de altura ubicada en la Puna Argentina [2]. Las condiciones ambientales extremas como alta salinidad, altos niveles de UV, temperaturas extremas, alta concentración de metales y metaloides, incluido el arsénico (As), favorecen el crecimiento de bacterias arqueas y eucariotas unicelulares. La capacidad de dichas bacterias de precipitar carbonatos incentiva su uso en estudios ambientales, como por ejemplo la bio-remoción de metales tóxicos (ej.: As). Específicamente respecto a la incorporación de As en carbonatos inorgánicos (ej.: calcita, travertinos), existe suficiente información que prueba que dicho proceso es posible [3-5]. No ocurre lo mismo con carbonatos de origen biológico

La *Rivularia halophila* es una cianobacteria filamentosa aislada de sedimentos de la LN [6]. La misma forma parte de un consorcio microbiano que puede participar de los procesos de precipitación de carbonatos [7]. Para evaluar su uso en procesos de bio-remediación de As, es necesario primero evaluar la toxicidad del mismo (ej.: análisis dosis-respuesta) frente a *R. halophila*. Por lo tanto, este estudio tiene como objetivo evaluar la tolerancia de *R. halophila* a diferentes concentraciones de As (III y V). Los resultados que se obtengan servirán para planear los posteriores estudios de bio-remoción, pero además ayudarán a comprender el comportamiento de esta cianobacteria dentro de la comunidad microbiana en la LN, en relación al As presente en la misma.

Materiales y métodos

1) Análisis químico del agua y de la mata microbiana de la LN.

El agua analizada fue tomada de la misma zona donde se extrajo la mata microbiana en estudio. Para el análisis de la composición química de la mata microbiana las muestras fueron previamente homogeneizadas mediante molienda manual y secadas a 50 °C durante 48 h. La composición química se determinó mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y Espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES.

2) Condiciones de cultivo y crecimiento de *Rivularia halophila*

Se realizó un seguimiento del crecimiento de *R. halophila* durante varias semanas en el medio BG11-0,36% NaCl. Para evaluar la viabilidad de los cultivos se monitorearon la coloración de las colonias, la formación sustancias exopoliméricas (EPS) y el incremento de la biomasa.

3) Análisis de dosis-respuesta

Se utilizó $129,7 \pm 14,6$ mg de biomasa (peso húmedo) para cada concentración de As evaluada (As (III) como NaAsO_2 y As (V) como $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Las cianobacterias fueron obtenidas de un cultivo activo (fase estacionaria). El rango de concentración de As utilizado fue: 10 – 10000 mg/L As (V) y 10-1000 mg/L As (III). El experimento duró 25 días, bajo 12 horas de luz y 12 horas de oscuridad. El crecimiento celular se estimó mediante determinaciones del peso seco, en relación a la respuesta biológica relativa al control (crecimiento sin As) [8].

4) As acumulado en la biomasa

La biomasa de *R. halophila* se separó de los medios de cultivo que contenían el As (III o V) y se lavaron con agua MilliQ. Posteriormente se secaron a 60 °C por 12 horas. Se realizó la digestión del material con 30% H_2O_2 , HCl concentrado y HNO_3 concentrado, luego se determinó la cantidad de As acumulado en la biomasa por ICP-MS [9].

Resultados

La composición química del agua y de la mata microbiana se encuentra resumida en las tablas 1 y 2. El agua de la LN presentó un pH de 7,6 y una conductividad de 64,2 mS/cm.

Tabla1. Composición química del agua de la LN.

As (µg/L)	B (mg/L)	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Na (mg/L)	S (mg/L)	Si (mg/L)	Sr (mg/L)
63.5	27.6	572	277	329	0.28	4464	110	30.8	12.0

Tabla 2. Composición química de la mata microbiana

Composición Química (%)												Concentración (µg/g)	
FeO ₃	CaO	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	TiO ₂	SiO ₂	AlO ₃	P ₂ O ₅	LOI	Total	As	Sr
0,09	49,28	0,08	0,68	0,7	0,66	<0,01	4,13	0,17	0,03	43,8	99,63	20,7	2300,4

El crecimiento de *R. halophila* en medio BG11-salino ocurre comenzando con una fase de latencia de 5 días seguida de la fase exponencial de 50-55 días. El tiempo de fase estacionario se alcanza después de 55 días de haber puesto la cepa en el medio, y la fase de muerte pasado el día 80 (por el agotamiento de nutrientes) (Figura 1).

Respecto a la sensibilidad frente al As, *R. halophila* mostró una mayor resistencia al As (V) que al As (III) (figura 2). La presencia de As (III) produjo un efecto tóxico más fuerte causando una muerte celular significativa a partir de los 50 mg/L y una inhibición total del crecimiento a 1000 mg/L As (III). A igual concentración de As (V), se obtuvo un 62 % de células viables (tabla 3).

Las diferentes respuestas a As (III) y As (V) mostradas por *R. halophila* se analizaron mediante ensayos cuantitativos de dosis-respuesta en términos de CE_{50} . Los resultados indican que *R.*

halophila tiene una alta resistencia al As, en especial al As (V), con un CE_{50} de 4921,9 mg/L. Para As (III) la resistencia es menor, obteniéndose una CE_{50} de 121,9 mg/L.

La figura 3 muestra la relación entre la viabilidad y el As acumulado en la biomasa. Se evidencia un cambio de la viabilidad celular a medida que aumenta la concentración de As (III). A partir de 100 mg/L de As (III) cerca del 50% de las cianobacterias permanecen vivas, acumulándose ~1,10 mg de As/ Kg en la biomasa (figura 3a). En la figura 3b se observa como no se ve afectada la viabilidad celular para las seis primeras concentraciones evaluadas, obteniéndose una mayor cantidad de As acumulado en biomasa (0,45 a 16,31 mg/Kg). Se destaca el punto en el que se encuentra el 50% de la viabilidad celular, el cual ocurre con 51,38 mg de As acumulado en biomasa, para una concentración inicial de ~5000 mg/L de As (V).

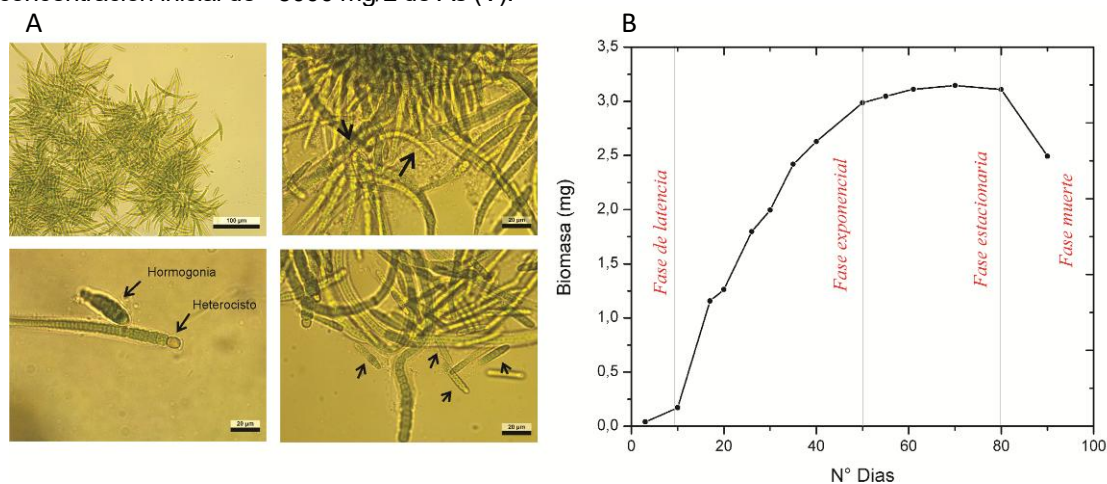


Figura 1. A. Microfotografías de *Rivularia halophila* en medio BG11- salino. B. Curva de crecimiento en medio BG11-salino (peso húmedo (mg) Vs Tiempo (días))

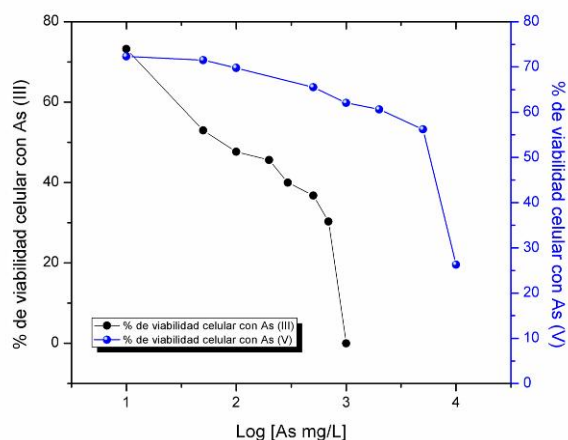


Figura 2. Porcentaje de viabilidad celular (*R. halophila*) en medio con diferentes concentraciones de As (III) y de As (V).

Tabla 3. Porcentaje de Viabilidad celular de *R. halophila* expuesta a diferentes concentraciones de As (III) y As (V) y Concentración de Arsénico acumulado en la biomasa.

As (III) inicial en el medio de cultivo (mg/L)	% de Viabilidad celular	As acumulado en la biomasa (mg/Kg)	As (V) inicial en el medio de cultivo (mg/L)	% de Viabilidad celular	As acumulado en la biomasa (mg/Kg)
10	73,24	0,04	10	72,34	0,45
50	52,96	1,14	50	71,52	0,65
100	47,67	1,10	100	69,79	0,98
200	45,60	1,11	500	65,54	4,82
300	40,00	6,74	1000	62,05	10,53
500	36,77	7,62	2000	60,62	16,31
700	30,31	9,00	5000	56,19	51,38
1000	0,00	7,04	10000	26,3	70,64

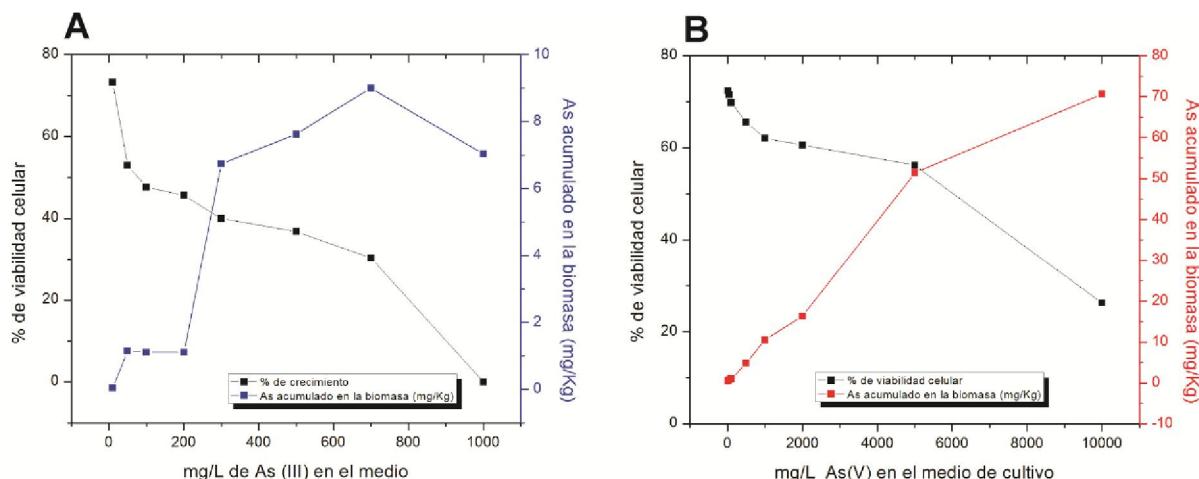


Figura 3. Porcentaje de viabilidad celular de *R. halophila* y arsénico acumulado en la biomasa con respecto a la concentración inicial de As en el medio de cultivo A. As (III) y B. As (V).

Conclusiones

Los microorganismos presentes en ambientes extremos, como la LN, tienen una enorme potencialidad para ser utilizados en la bio-remoción de contaminantes. Los resultados obtenidos muestran una alta resistencia al As (V y III), principalmente al As (V). Su viabilidad se ve afectada a concentraciones mayores de 5000 mg/L de As (V), logrando acumular en la biomasa 51 mg de As/Kg, sin afectar su viabilidad celular. Estos resultados permiten continuar con los estudios de precipitación de carbonatos inducido por *R. halophila*, en presencia de As (III y V).

Bibliografía

- [1] Dupraz, C., & Visscher, P. T. 2005. Microbial lithification in marine stromatolites and hypersaline mats. *Trends in microbiology*, 13(9), 429-438.
- [2] Gomez, F. J., Kah, L. C., Bartley, J. K., & Astini, R. A. 2014. Microbialites in a high-altitude andean lake: multiple controls on carbonate precipitation and lamina accretion high-altitude lacustrine microbialites. *Palaos*, 29(6), 233-249.
- [3] Yokoyama, Y., Tanaka, K., & Takahashi, Y. 2012. Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91, 202-219.
- [4] Roman-Ross, G., Cuello, G. J., Turrillas, X., Fernandez-Martinez, A., & Charlet, L. 2006. Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chemical geology*, 233(3-4), 328-336.
- [5] Pentecost, A. 2005. *Travertine*. Springer Science & Business Media.
- [6] Shalygin, S., Pietrasiak, N., Gomez, F., Mlewski, C., Gerard, E., & Johansen, J. R. 2018. *Rivularia halophila* sp. nov. (Nostocales, Cyanobacteria): the first species of *Rivularia* described with the modern polyphasic approach. *European Journal of Phycology*, 53(4), 537-548.
- [7] Mlewski, E. C., Pisapia, C., Gomez, F., Lecourt, L., Rueda, E. S., Benzerara, K., & Gérard, E. 2018. Characterization of pustular mats and related rivularia-rich laminations in oncoids from the Laguna Negra lake (Argentina). *Frontiers in microbiology*, 9.
- [8] Ferrari, S. G., Silva, P. G., González, D. M., Navoni, J. A., & Silva, H. J. 2013. Arsenic tolerance of cyanobacterial strains with potential use in biotechnology. *Revista Argentina de microbiología*, 45(3), 174-179.
- [9] Bhattacharya, P., & Pal, R. 2011. Response of cyanobacteria to arsenic toxicity. *Journal of applied phycology*, 23(2), 293-299.



EFFECTO DE CONDICIONES EXPERIMENTALES SOBRE NEMATODOS MARINOS DE VIDA LIBRE

EFFECT OF EXPERIMENTAL CONDITIONS ON FREE-LIVING MARINE NEMATODES

Lo Russo, Virginia¹; Ferrando, Agustina^{2,3,4}; Commendatore, Marta²; Pastor, Catalina¹

¹ Laboratorio de Meiofauna Marina, Instituto de Diversidad y Evolución Austral (IDEAus) (CCT CONICET-CENPAT), Puerto Madryn, Chubut, Argentina; ² Laboratorio de Oceanografía Química y Contaminación de Aguas (LOQyCA) (CCT CONICET-CENPAT), Puerto Madryn, Chubut, Argentina; ³ Laboratorio de Química Ambiental y Ecotoxicología (LAQUIAE), Instituto de Diversidad y Evolución Austral (IDEAUS) (CCT CONICET-CENPAT), Puerto Madryn, Chubut, Argentina; ⁴ Facultad Regional Chubut (FRCH), Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Puerto Madryn, Chubut, Argentina

lorusso@cenpat-conicet.gob.ar

Resumen

Los nematodos han sido ampliamente utilizados para evaluar diferentes tipos de disturbios. El objetivo de este trabajo fue comparar la abundancia de la comunidad de nematodos marinos de vida libre en condiciones *in situ* y *ex situ* para evaluar el efecto de las condiciones experimentales en el laboratorio. Para ello, se colectaron muestras de sedimento en 3 sitios del golfo San Jorge (GSJ) y se las incubó en el laboratorio bajo condiciones controladas de luz, aire y temperatura, durante 45 días. Al finalizar este periodo, se analizaron cinco muestras del tratamiento *ex situ* y se colectaron otras cinco muestras *in situ* en los sitios estudiados. Luego se comparó la abundancia de nematodos y las características de los sedimentos entre ambos sets de muestras. Los resultados mostraron que existe un efecto de las condiciones de laboratorio sobre la fauna de nematodos y éste es más evidente en las muestras provenientes de sitios sin historia previa de contaminación, como es el caso de PG.

Palabras clave: experimento, Nematoda, Golfo San Jorge, contaminación.

Introducción

Los organismos bentónicos cumplen un rol fundamental en el equilibrio natural del ecosistema y constituyen eslabones estratégicos en la cadena trófica marina. Los nematodos marinos de vida libre son el principal componente de la meiofauna bentónica (Gambi et al., 2010; Netto et al., 2005). Por sus características, los nematodos han sido utilizados a nivel mundial para evaluar diferentes tipos de disturbios (Burgess et al., 2005; Liu et al., 2011; Moreno et al., 2009; Schratzberger et al., 2002). Además, los nematodos pueden tener diferente tolerancia a condiciones de estrés en función de la historia previa de contaminación del sitio en el que viven (Sommerfield et al., 1994).

El proyecto PICT 2015-3519 "Efecto del petróleo crudo sobre sedimentos de ambientes con y sin historia previa de contaminación (golfo San Jorge, Patagonia, Argentina)" tiene como objetivo principal analizar la respuesta de las comunidades bentónicas en sedimentos expuestos experimentalmente a un evento de contaminación por petróleo crudo (PC) y comparar el efecto producido sobre ambientes con y sin historia previa de contaminación. En el marco de dicho proyecto, se planteó como un objetivo particular comparar la abundancia de la comunidad de nematodos marinos de vida libre en condiciones *in situ*, respecto de aquella que estuvo sometida a ciertas condiciones experimentales en el laboratorio.

Materiales y Métodos

En febrero de 2018, se muestrearon 3 sitios en el GSJ: Playa Alsina (PA), Restinga Alí (RA) y Punta Gravina (PG) (Figura 1). Los sitios se eligieron en función del conocimiento previo que se tenía de cada uno de acuerdo al grado de contaminación (RA > PA > PG). En cada sitio, se colectaron 5 muestras de sedimento del intermareal inferior, empleando cilindros de PVC (diámetro: 16 cm, longitud: 20 cm). Estos cilindros fueron asignados en el laboratorio al tratamiento *ex situ*. Las incubaciones fueron realizadas durante 45 días a temperatura (11-13 °C), luz (fotoperiodo 12/12) y aireación controladas. Al término de este período, se colectaron 5 muestras de sedimento en cada sitio (*in situ*) para su caracterización. Si bien a lo largo de los 45 días las condiciones de luz y

temperatura en la naturaleza variaron, el fotoperiodo promedio fue de 13/11 y la temperatura media fue de 17°C. Todas las columnas sedimentarias fueron fraccionadas en tres secciones: de 0-2 (capa 1), 2-4 (capa 2) y 4-10 cm (capa 3), de las cuales a su vez se obtuvieron muestras para análisis físicos, químicos y biológicos. En particular, en estas muestras se determinó la granulometría, el porcentaje de materia orgánica y la abundancia de nematodos marinos de vida libre. Las diferencias entre las condiciones *in situ* y *ex situ* por sitio y capa fueron testeadas mediante un análisis de la varianza no paramétrico (Kruskal-Wallis) (InfoStat).

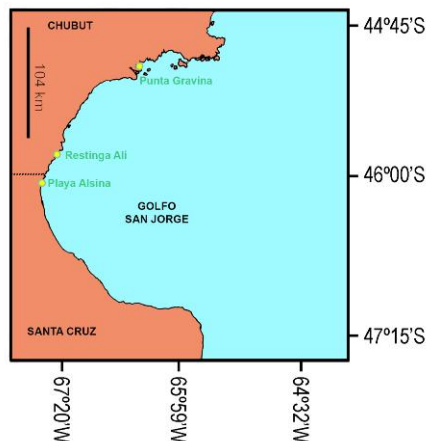


Figura 1. Sitios de muestreo localizados en el golfo San Jorge.

Resultados

En base a los análisis estadísticos realizados sobre los datos obtenidos de las muestras *in situ* y *ex situ* podemos observar diferentes patrones. En los 3 sitios, para ambos tratamientos, la abundancia de nematodos fue mayor en la capa 3 (Figura 2).

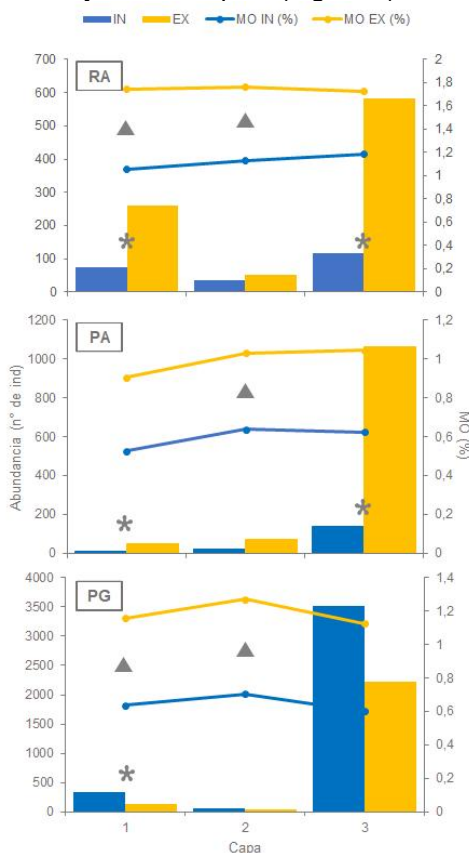


Figura 2. Comparación de la abundancia de nematodos (columnas) y porcentaje de materia orgánica (líneas) para cada sitio. Las diferencias significativas para un mismo sitio y capa están señaladas con asterisco (abundancia de nematodos) o triángulos (porcentaje de materia orgánica). RA: Restinga Alí; PA: Playa Alsina; PG: Punta Gravina.

En RA y PA, las muestras *in situ* tuvieron una abundancia menor que las *ex situ*. Sin embargo, esta diferencia fue sólo significativa en las capas 1 y 3 ($p < 0,05$). Por el contrario, en PG las muestras *in situ* tuvieron mayor abundancia que las *ex situ* pero esta diferencia sólo fue significativa en la capa 1 ($p < 0,05$). El porcentaje de materia orgánica en los sedimentos fue mayor en el tratamiento *ex situ* en todos los casos (Figura 2). Sin embargo, sólo se obtuvieron diferencias significativas ($p < 0,05$) en la capa 2 en los tres sitios y en la capa 1 en RA y PG.

El análisis granulométrico mostró un predominio de la fracción arena (muy fina, fina y media) en todos los casos (más de un 80% del total) (Tabla 1). RA fue el sitio con mayor proporción de sedimento fino (limo y arcilla) y a su vez esta fracción fue mayor en las muestras *in situ*.

Tabla 1. Valores porcentuales de las diferentes fracciones del sedimento para cada sitio por capa. Los valores en negrita son aquellos que presentaron diferencias significativas ($p < 0.05$) en el porcentaje de fracción arena entre las condiciones *in situ* (IN) y *ex situ* (EX) para un mismo sitio y capa. RA: Restinga Alí, PA: Playa Alsina; PG: Punta Gravina.

Sitio	Capa	Tratamiento	Arcilla	Limo	Limo grueso	Arena muy fina	Arena fina	Arena media	Arena gruesa
RA	1	IN	1,28	9,89	6,74	39,82	33,48	8,25	0,55
		EX	0,91	7,78	2,75	37,78	42,14	7,38	1,25
	2	IN	1,01	8,62	3,50	25,06	36,38	22,39	3,03
		EX	0,73	7,36	2,45	32,34	38,30	14,85	3,97
	3	IN	1,33	11,73	2,56	21,74	38,71	21,65	2,28
		EX	0,68	7,34	2,08	30,12	40,08	15,26	4,45
PA	1	IN	0,28	4,00	3,38	35,00	46,47	10,87	0,00
		EX	0,00	1,39	1,20	25,48	47,88	22,23	1,82
	2	IN	0,25	3,81	2,05	28,98	48,40	16,42	0,08
		EX	0,00	0,41	0,72	15,65	37,00	34,71	11,51
	3	IN	0,30	4,41	2,12	29,21	48,43	15,53	0,00
		EX	0,00	0,76	0,20	16,30	44,48	30,42	7,83
PG	1	IN	0,02	3,11	0,31	22,95	42,43	21,32	9,85
		EX	0,01	2,28	0,57	32,57	55,41	9,04	0,12
	2	IN	0,13	4,15	0,12	18,10	46,24	23,61	7,66
		EX	0,00	1,56	0,37	27,46	50,55	16,20	3,85
	3	IN	0,21	5,38	0,13	25,08	57,33	11,12	0,75
		EX	0,02	3,29	0,13	18,89	50,98	22,47	4,23

Conclusiones

En este trabajo se registró un efecto de las condiciones experimentales ensayadas en el laboratorio. Las diferencias encontradas radican en que, por un lado, las condiciones de aire y temperatura son más variables en la naturaleza que en el laboratorio. Por otro lado, dado que las muestras fueron colectadas en el intermareal inferior de las playas, en la naturaleza éstas se encontrarían sujetas a los efectos de las mareas mientras que en el laboratorio fueron incubadas en sistemas de circulación cerrados cubiertas continuamente por agua. Por este



motivo, es también que en el laboratorio se produjo un incremento de la materia orgánica en relación a lo registrado en condiciones *in situ*. La fauna proveniente de sitios muy contaminados (RA) o moderadamente contaminados (PA), era esperable que mantuviera en el experimento los valores de abundancia hallados en la naturaleza, dado que los organismos ya se encontraban adaptados a condiciones de estrés. Sin embargo, en este estudio se observó un aumento de la fauna en las condiciones experimentales ensayadas, lo que podría estar relacionado con el aumento de la materia orgánica registrado en las mismas. Por el contrario, la fauna proveniente del sitio sin signos de contaminación (PG) y, por lo tanto, no adaptada a situaciones de estrés, presentaron una disminución en la abundancia de nematodos bajo las condiciones experimentales ensayadas en este estudio.

Bibliografía

- Burgess, R., Sharma, J., Carr, R.S. y Montagna, P.**, 2005. Assessment of storm water outfalls in Corpus Christi Bay, Texas, USA using meiofauna. *Meiofauna Marina*. Volumen 14: 157-169.
- Gambi, C., Lampadariou, N. y Danovaro, R.**, 2010. Latitudinal, longitudinal and bathymetric patterns of abundance, biomass of metazoan meiofauna: importance of the rare taxa and anomalies in the deep Mediterranean Sea. *Advances in Oceanography and Limnology*. Volumen 1: 167-197.
- Liu, X.S., Xu, W.Z., Cheung, S.G. y Shin, P.K.S.**, 2011. Marine meiobenthic and nematode community structure in Victoria Harbour, Hong Kong upon recovery from sewage pollution. *Marine Pollution Bulletin*. Volumen 63: 318-325.
- Moreno, M., Albertelli, G. y Fabiano, M.**, 2009. Nematode response to metal, PAHs and organic enrichment in tourist marinas of the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*. Volumen 58: 1192-1201.
- Netto, S.A., Gallucci, F. y Fonseca, G.F.C.**, 2005. Meiofauna communities of continental slope and deep-sea sites off SE Brazil. *Deep-Sea Research I*. Volumen 52: 845-859.
- Schratzberger, M., Wall, C.M., Reynolds, W.J., Reed, J. y Waldock, M.J.**, 2002. Effects of paint-derived tributyltin on structure of estuarine nematode assemblages in experimental microcosms. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. Volumen 272: 217-235.
- Somerfield, P.J., Gee, J.M. y Warwick, R.M.**, 1994. Soft sediment meiofaunal community structure in relation to a long-term heavy metal gradient in the Fal Estuary system. *Marine ecology progress series*. Volumen 105: 79-88.



CARACTERIZACIÓN BIOGEOQUÍMICA DE LA CUENCA DEL RÍO SALADO, BUENOS AIRES, ARGENTINA

BIOGEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE RÍO SALADO WATERSHED, BUENOS AIRES, ARGENTINA

Skorupka, C.N.¹; Heguilor, S.^{1,2}; Romero, C.¹; Tatone, L.^{1,2}; Migoya, C.^{1,2}; Astoviza, M.¹; Colombo, J.C.^{1,3}

¹Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica, FCNyM, UNLP. ²CONICET, ³CIC.

skcharlie@fcnym.unlp.edu.ar

Resumen

Con el objeto de estudiar las variaciones hidroquímicas en la cuenca del Río Salado se visitaron 21 estaciones para el registro de parámetros fisicoquímicos "in situ" y clorofila en aguas y para la determinación de granulometría, carbono orgánico total (COT) y nitrógeno total (NT) del material suspendido (MPS) y sedimentos. Los parámetros hidroquímicos muestran tendencia decreciente hacia la desembocadura (pH: 9,2-8,0; conductividad: 5-4 mS/cm; turbidez: 650-400 NTU; DO: 11-6 mg/L; MPS: 400-200 mg/L; COT: 9-3%; NT: 1-0,6 %; clorofila: 500-50 µg/L). La turbidez, el material particulado en suspensión y la clorofila son muy variables (>46%) reflejando diferencias entre lagunas, arroyos y cauce principal. En los sedimentos el patrón es distinto, el COT ($1,4 \pm 1,1\%$), NT ($0,16 \pm 0,10\%$) y C/NT ($10 \pm 5,7$) aumentan en el sector medio del río (COT: 1,3-3,9, C/N: 9,8-25), indicando aportes alóctonos.

Palabras clave: carbono orgánico, relación C/N, Río Salado, material particulado en suspensión, sedimentos.

Introducción

La composición química del agua resulta de la interacción de numerosos procesos físicos, químicos y biológicos en el medio terrestre circundante, los aportes de la cuenca alta, la zona ribereña del río y los sedimentos superficiales (Triska y Higler, 2009). El Río Salado (RS), con una longitud de 420 km, recorre una región con extensa actividad agrícola-ganadera. Estudios previos se desarrollaron en segmentos parciales del río con un número acotado de estaciones (p.ej. Fernández Cirelli y Miretzky, 2004, Gabellone et al. 2005). En este trabajo se presentan los resultados del estudio hidroquímico de aguas, MPS y sedimentos a lo largo de toda la cuenca.

Materiales y Métodos

El muestreo de la cuenca del Río Salado se realizó entre agosto y septiembre de 2018 en 21 estaciones a lo largo de toda la cuenca en la provincia de Buenos Aires (Fig. 1, Tabla 1). En cada sitio se registró la temperatura (°C), pH, oxígeno disuelto (mg/L), conductividad (mS/cm) y turbidez (NTU) con una sonda portátil (Horiba U-52-10) y se colectaron muestras de agua para la determinación de material particulado en suspensión (MPS), carbono orgánico particulado (COT), nitrógeno total particulado (NT) y clorofila a (Chl a). Las muestras de sedimentos fueron extraídas mediante una draga de acero inoxidable tipo Van-Veen marca Hydro-Bios. La composición granulométrica de MPS y sedimento se determinó con un analizador de partículas por difracción láser (CILAS 990 L) con el agregado de hexametáfosfato de sodio. El MPS fue determinado gravimétricamente (filtros de nitrocelulosa 0,45 µm); el contenido de COT y NT se determinó en material seco (50 °C) obtenido por centrifugación (15 min a 3000 rpm) mediante combustión catalítica a alta temperatura (Flash EA 1112, ThermoFinnigan), previa acidificación (6N HCl). Las muestras de sedimento fueron liofilizadas (MicroModulyo, Thermo) y analizadas como el MPS. La Chl a, corregida por feopigmentos se determinó por espectrometría UV-VIS (Hitachi 2001) utilizando filtros de fibra de vidrio (Whatman GF/C) y extracción con acetona al 90% (Strickland y Parsons, 1972).

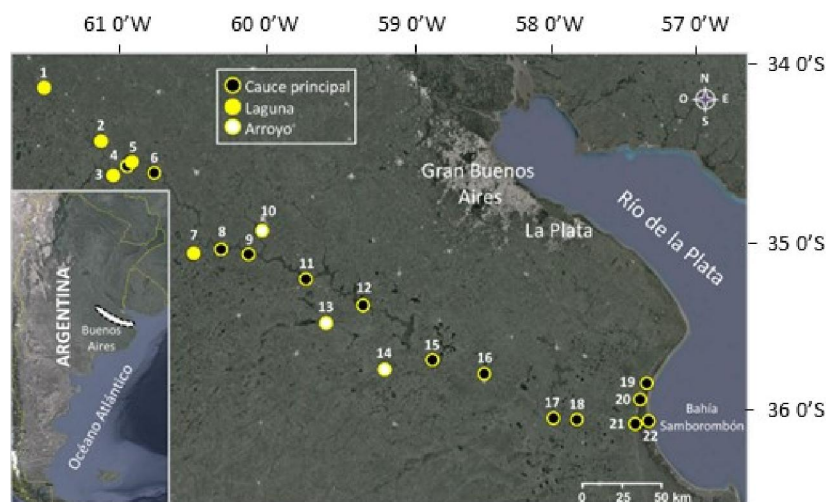


Fig. 1. Ubicación de las estaciones de muestreo y tipo de cuerpo de agua de cada una.

Resultados

Tabla 4. Estaciones de muestreo, distancia a partir de la estación 1 con los valores de la variable analizadas.

Nro	Dist km	Estación	pH	Cond. mS/cm	OD mg/L	Turb. NTU	MPS mg/L	MPS Ø m	Chla µg/L	%COT MPS	%NT Sed.	C/N MPS	Sed.
1	0	Lag. Chañar	9,2	2,8	11	667	439	9,4	439	8,8	0,89	1,4	0,15
2	50	Mar Chiquita	9,2	5,0	12	724	488	5,4	320	8,6	0,14	1,3	0,04
3	70	Lag Gómez	9,2	4,5	9,9	524	344	5,2	304	10,9	0,33	1,7	0,09
4	71	Junín	9,1	4,4	10	715	414	5,4	330	9,8	0,07	1,5	0,02
5	72	Lag. Carpincho	9,2	4,5	12	716	442	5,8	343	10	0,14	1,6	0,04
6	87	O'Higgins	9,1	4,1	13	587	340	6,5	288	10,3	1,3	1,8	0,15
7*	140	Lag Bragado	9,0	11	8,6	207	200	5,3	174	7,6	3,4	1,3	0,36
8	150	Alberti	9,3	4,7	11	660	461	8,5	250	9,8	3,1	1,3	0,19
9	160	Chivilcoy	9,2	6,6	11	536	409	7,3	224	8,7	3,9	1,3	0,39
10*	165	Ay Chivilcoy	8,7	2,8	9,1	45,9	70	11,5	20	6,8	2,3	0,7	0,21
11	200	Ries	8,8	6,8	9,0	492	363	7,4	253	8	2,7	1,1	0,18
12	240	RQP	8,7	6,2	8,2	731	535	7,8	150	7,2	2,6	1,0	0,18
13*	230	Saladillo	8,7	4,6	11	300	188	6,2	101	6,9	0,76	1,0	0,07
14*	280	Ay Flores	8,9	4,3	14	62,6	89	9,5	128	9,7	1,0	1,9	0,10
15	290	Monte	8,7	5,8	11	564	464	6,9	144	5,2	0,57	0,8	0,04
16	325	Belgrano	8,5	6,0	8,8	507	374	6,3	139	5,9	0,77	0,8	0,15
17	375	Lezama	8,5	5,2	8,2	210	192	6,5	85	5,5	0,78	0,9	0,14
18	390	Guerrero	8,5	5,2	9,0	240	205	6,4	80	5,8	1,4	0,7	0,06
19	420	Canal 15	8,3	4,7	5,9	178	159	7,1	93	4,9	0,34	0,8	0,10
20	416	Aliv. Salado	8,0	6,0	7,0	356	193	4	32	2,7	1,3	0,4	0,29
21	415	Salado	7,7	3,4	6,3	784	595	6,2	27	2,0	1,4	0,3	0,17
Media			8,8	5,2	9,8	467	332	6,9	187	7,4	1,4	1,1	0,15
Desviación estándar			0,4	1,8	2,1	237	151	1,7	119	2,5	1,2	0,4	0,10
Coefficiente de variación (%)			5	34	22	51	46	25	64	33	83	39	68

* Estaciones afluentes del Río Salado. El tipo de cuerpo de agua se indica en la Fig. 1.

Los valores promedios, desviaciones estándares y coeficientes de variación (CV) se resumen en la Tabla 1. En general las aguas de la cuenca del RS son alcalinas ($\text{pH} = 8,8 \pm 0,4$), bien oxigenadas ($9,8 \pm 2,1 \text{ mg O}_2/\text{L}$), turbias ($467 \pm 237 \text{ NTU}$ y $332 \pm 151 \text{ mg MPS/L}$) con MPS dominado por limos finos y muy finos (media geométrica: $6,9 \pm 1,7 \mu\text{m}$) con un contenido relativamente elevado de COT y NT ($7,4 \pm 2,5$ y $1,1 \pm 0,4\%$, respectivamente). Estos contenidos de COT y NT corresponden a concentraciones por litro de $25 \pm 15 \text{ mg COT/L}$ y $3,8 \pm 2,2 \text{ mg NT/L}$ con una relación C/N baja ($7,8 \pm 1,1$) evidenciando una importante contribución fitoplanctónica ($\text{C/N} = 6,6$; Redfield, 1958), consistente con los muy elevados valores de Chl a ($23\text{--}518$; $236 \pm 31 \mu\text{g/L}$). Los CV más elevados se registraron para la Chl a, turbidez y SPM (Tabla 1), que

presentan diferencias significativas entre los cuerpos de agua (Prueba de Mann-Whitney, $p < 0,05$).

La Chl *a* (20-438 $\mu\text{g/L}$) es muy elevada, respecto a resultados publicados en décadas previas (Gabellone et al., 2005) correspondiendo a aguas eutróficas-hipereutróficas (Wetzel, 2001; Moscuza et al., 2007). Excepto la relación C/N y el tamaño de las partículas del MPS, todos los parámetros del agua presentan una tendencia decreciente longitudinal hacia la desembocadura (Fig. 2 y Tabla 3), considerando únicamente las estaciones ubicadas en el cauce principal y descartando la estación 21 por presentar aguas muy someras. Estos gradientes evidencian una variación longitudinal, que muestran una disminución desde la naciente a la desembocadura, reflejando la transición entre la cabecera más eutrofizada con descarga de acuíferos alcalinos y la baja cuenca con aportes de aguas superficiales.

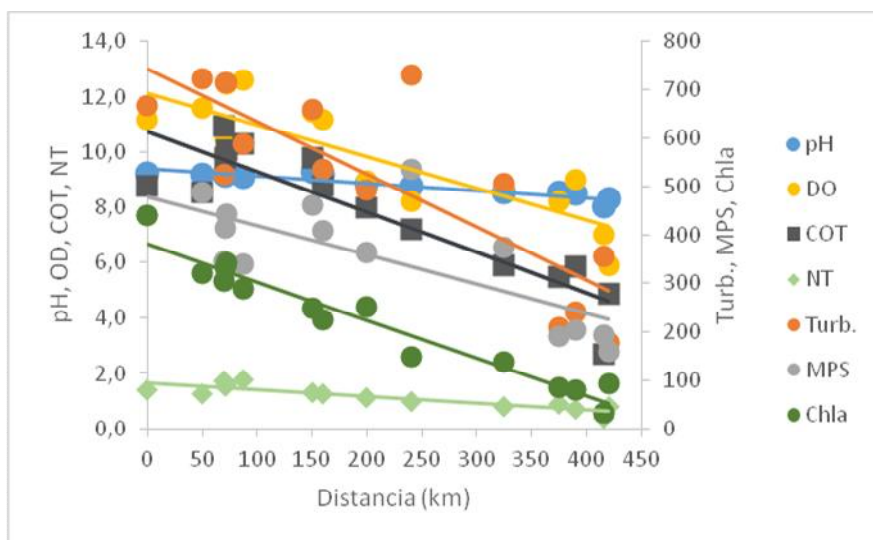


Fig. 2. Variación de Chl *a*, MPS, Turbidez, COT, pH y OD con respecto a la distancia desde la cabecera.

Tabla 3: Regresión lineal entre distancia (km) y variables hidroquímicas (n=16).

Variable dependiente	a	S _a	b	S _b	r ²	p
pH	9,4	0,061	-0,0026	0,00025	0,89	<0,0001
Turbidez (NTU)	745	50	-1,06	0,20	0,67	0,0001
MPS(mg/L)	480	39	-0,56	0,16	0,48	0,0031
OD (mg/L)	12	0,54	-0,011	0,0022	0,64	0,0002
%COT	11	0,48	-0,015	0,0019	0,81	<0,0001
%NT	1,7	0,08	-0,0025	0,00032	0,82	<0,0001
Chl <i>a</i> ($\mu\text{g/L}$)	380	13	-0,78	0,051	0,94	<0,0001

a y b: ordenada en el origen y pendiente; S_a y S_b: errores estándares respectivos

El tamaño promedio de las partículas del MPS no difiere significativamente entre los cuerpos de agua, pero generalmente se registra un tamaño mayor en los arroyos ($9,0 \pm 2,7 \mu\text{m}$) que en el río ($6,7 \pm 1,2 \mu\text{m}$) y lagunas ($6,2 \pm 1,8 \mu\text{m}$). Las altas concentraciones de COT y NT, y bajos valores de C/N, próximos a la relación Redfield (6,6; Redfield 1958) evidencian que la materia orgánica del MPS es de origen principalmente fitoplanctónico. En los sedimentos, la composición granulométrica difiere significativamente entre los cuerpos de agua ($p=0,007$), las estaciones ubicadas en el río presentaron un tamaño granulométrico menor ($24 \pm 11 \mu\text{m}$), respecto de las lagunas ($55 \pm 26 \mu\text{m}$) con valores intermedios ($39 \pm 23 \mu\text{m}$) en los arroyos. Estas diferencias no se ven reflejadas en el contenido de COT, NT y relación C/N (Tabla 4). Además, las lagunas, que presentan sedimentos con un mayor porcentaje de arenas ($54 \pm 31\%$) que los arroyos ($43 \pm 30\%$) y los sedimentos del río ($23 \pm 22\%$), presentan valores relativamente más bajos de COT (Tabla 4) relacionados con una menor adsorción de materia orgánica.

Tabla 4 Concentración de COT, NT y relación C/N en SPM y sedimentos.

		General	Río	Arroyos	Lagunas
%COT	MPS	7,6±2,2	7,0±2,4	7,8±1,6	9,2±1,3
	Sedimentos	1,4±1,1	1,5±1,1	1,4±0,80	0,97±1,4
%NT	MPS	1,2±0,40	1,03±0,38	1,2±0,62	1,5±0,19
	Sedimentos	0,16±0,10	0,17±0,10	0,13±0,075	0,14±0,13
C/N	MPS	7,9±1,05	8,0±0,78	8,2 ± 2,5	7,3±0,35
	Sedimentos	10±5,7	11±6,4	12±0,42	6,1±2,9

El COT, NT y C/N de los sedimentos (Tabla 1) no presentaron variación longitudinal consistente, aunque se observaron altos valores de COT (>2%) y C/N (>7) en sectores intermedios del RS (Tabla 1). La discriminación entre aportes autóctono vs. alóctono de la materia orgánica para los sedimentos fue evaluada mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Autóctono} = \frac{C/N_{\text{aloc}} - C/N_{\text{muestra}}}{C/N_{\text{aloc}} - C/N_{\text{autoc}}} \times 100, \text{ donde } C/N_{\text{autoc}} = 6,6 \text{ y } C/N_{\text{aloc}} = 16, \text{ en macrófitos acuáticos (Skorupka, et al. 2014).}$$

El resultado pone en evidencia que las estaciones ubicadas en el sector medio del RS, entre las estaciones 8 y 15 (Tabla 1), presentan una contribución significativa de aportes alóctonos de materia orgánica, entre 10 a 100%, que puede estar constituida por restos vegetales o desechos domésticos degradados (Parnaudau et al., 2004; Jouraiphy et al. 2005).

Conclusiones

Las aguas del RS presentan elevadas concentraciones de clorofila *a* evidenciando un estado eutrófico-hipereutrófico. La Chl *a*, turbidez y MPS son las únicas variables que difieren entre los distintos cuerpos de agua mientras que el pH, turbidez, MPS, COT, NT y Chl *a* evidencian una variación longitudinal, que muestran una disminución desde la naciente a la desembocadura reflejando la transición entre la cabecera más eutrofizada. En el sector medio del RS, los sedimentos evidencian una contribución importante de materia orgánica alóctona de origen vegetal y/o humano.

Bibliografía

- Fernández Cirelli, A., Miretzky, P.** 2004. Ionic relations: a tool for studying hydrogeochemical processes in Pampean shallow lakes (Buenos Aires, Argentina). *Quaternary Int.*, 114: 113–121.
- Gabellone, N. A., Claps, M. C., Solari, L. C., Neschuk, N. C.** 2005. Nutrients, conductivity and plankton in a landscape approach to a Pampean saline lowland river (Salado River, Argentina). *Biogeochemistry* 75: 455–477.
- Jouraiphy, A., Amir, S., El Gharous, M., Revel, J.C., Hafidi, M.** 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *Int. Biodet. Biodegr.*, 56: 101–108.
- Moscuzza, C., Volpedo, A.V., Ojeda, C., Fernández Cirelli, A.** 2007. Water quality index as a tool for river assessment in agricultural areas in the pampean plains of Argentina. *J. Urban Environ. Eng.* 1: 18–25.
- Parnaudau, V., Nicolardot, B., Pages, B.** 2004. Relevance of Organic Matter Fractions as Predictors of Wastewater Sludge Mineralization in Soil. *J. Environ. Qual.*, 33: 1885–1894.
- Redfield A. C.** 1958. The biological control of chemical factors in the environment. *Am. Sci.* 46: 205–221.
- Skorupka, C.N.; Bilos, C.; Tatone, L.; Cappelletti, N.; Migoya, C.; Astoviza, M. y Colombo, J.C.** 2014. Caracterización de fuentes de materia orgánica mediante composición elemental y grupos funcionales en material particulado en suspensión y sedimentable. VI Congreso Argentino de Limnología. Agua, Ambiente y Sociedad. La Plata, septiembre 2014. *Biología Acuática* N°29: 339
- Strickland, J.D. y Parsons, T.R.** 1972. Bulletin 167 (2nd Edition). A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa.
- Triska, F.J. y Higler L.W.G.** 2009. Biogeochemical processes in River Systems. En: James C.I. Dooge (Ed.): *Fresh Surface Water – Vol II*. EOLSS Publisher/UNESCO, Oxford. 340 pp.
- Wetzel, R.** 2001. *Limnology*, 3rd Edition. Lake and Rives Ecosystems. Academic Press. 1006 pp.



SEÑALES FLUORESCENTES DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA EN EL RINCÓN Y FRENTE DEL TALUD (ARGENTINA)

FLUORESCENTS SIGNALS OF DISSOLVED ORGANIC MATTER IN EL RINCON AND SHELF BREAK FRONT (ARGENTINA)

Arbilla, Lisandro A.¹; Garzón Cardona, John E.^{2,4}; Martínez, Ana M.^{2,3}; Lara, Rubén J.⁴

¹Universidad Nacional del Sur (UNS), Departamento de Geografía y Turismo. ²Universidad Nacional del Sur (UNS), Departamento de Química. ³Instituto de Química del Sur (INQUISUR-UNS-CONICET). ⁴Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET-UNS).

lisandroarb@gmail.com

Resumen

Los principales procesos biogeoquímicos dependen de la circulación oceánica y de las interacciones entre la región costera, la plataforma continental y el océano. El objetivo general de este trabajo es identificar estos procesos en la zona de El Rincón y frente del talud, mediante el análisis de las propiedades ópticas fluorescentes e índices derivados de la Materia Orgánica Disuelta, como trazadores de aportes terrígenos, origen de las masas de agua, circulación, mezcla y transformación de la misma. Los patrones de distribución de las señales fluorescentes e índices derivados que representan material altamente humificado estiman la magnitud de la influencia continental. La zona del talud presenta elevado índice de actividad biológica e intensas señales de compuestos lábiles de reciente liberación.

Palabras clave: biogeoquímica, materia orgánica disuelta, plataforma y talud continental.

Introducción

La materia orgánica disuelta (DOM) está compuesta por una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos alóctonos y autóctonos, moléculas con pesos que van desde menores a 100 Da hasta mayores a 300.000 Da. Incluye compuestos simples (aminoácidos, vitaminas y ácidos grasos), biopolímeros complejos (como proteínas polisacáridos, lignina) y macromoléculas altamente complejas de composición no dilucidada completamente como sustancias húmicas de diferente grado de maduración. En las últimas décadas, el cambio climático, la eutrofización y la intensificación de perturbaciones humanas en sistemas terrestres han contribuido al aumento de los ingresos de DOM terrestre (Massicotte et al., 2017). La mayoría de la DOM que ingresa al medio marino es inmediatamente transformada por microheterótrofos marinos, oxidada por procesos fotoquímicos, o restringida a los sedimentos, mientras que la fracción que permanece en la columna de agua es modificada en escalas de tiempo que dependen de su reactividad o labilidad. (Lonborg et al., 2013). Una fracción de la DOM absorbe luz UV-Visible, denominada cromofórica, y una fracción de ésta presenta fluorescencia. La espectroscopia de fluorescencia molecular es ampliamente utilizada para la caracterización de la DOM por su elevada sensibilidad.

Materiales y Métodos

Durante la campaña oceanográfica a bordo del MV "Dr. Bernardo Houssay", en septiembre-octubre de 2016, se tomaron muestras de agua en 29 estaciones (Fig. 1) a 5 m de profundidad. Estas muestras fueron filtradas a través de filtros de fibra de vidrio (GF/F 0.7 µm) previamente muflados a 450 °C durante 5 horas y almacenadas en viales de vidrio previamente acondicionados, a -20 °C hasta su análisis. Los datos de salinidad (‰), temperatura (°C) y profundidad (m) fueron obtenidos con un CTD (Sea Bird 911 plus) acoplado a una roseta oceanográfica de botellas Niskin. Los espectros de emisión de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofluorímetro SHIMADZU RF-5301 a temperatura constante (20 °C) con excitación entre 220 nm y 370 nm (Ohno, 2002; Murphy et al. (2011). Las principales bandas fueron identificadas según Coble (1996). Los índices de humificación (HIX) y de actividad biológica (BIX) fueron calculados según Zsolnay et al. (1999) y Huguet et al. (2009) respectivamente.

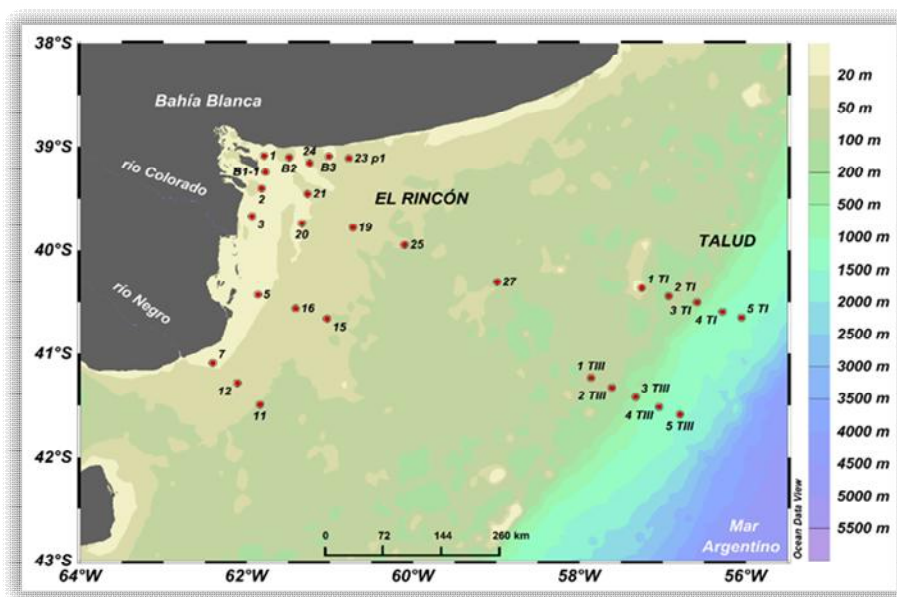


Figura 1. Mapa del área de estudio con la localización de las estaciones de muestreo.

Resultados

En la Figura 2, se presenta el diagrama T-S obtenido para la zona de estudio, y la profundidad total del sitio. La salinidad superficial en El Rincón presentó una distribución en el rango 32,7 y 34,2‰, mínimo en la estación 7, que representa la desembocadura del río Negro y máximo en las estaciones 11 y 12, en aguas que provienen de la zona del Golfo San Matías. En la zona del talud la salinidad superficial varió entre 33,7 y 34,0‰.

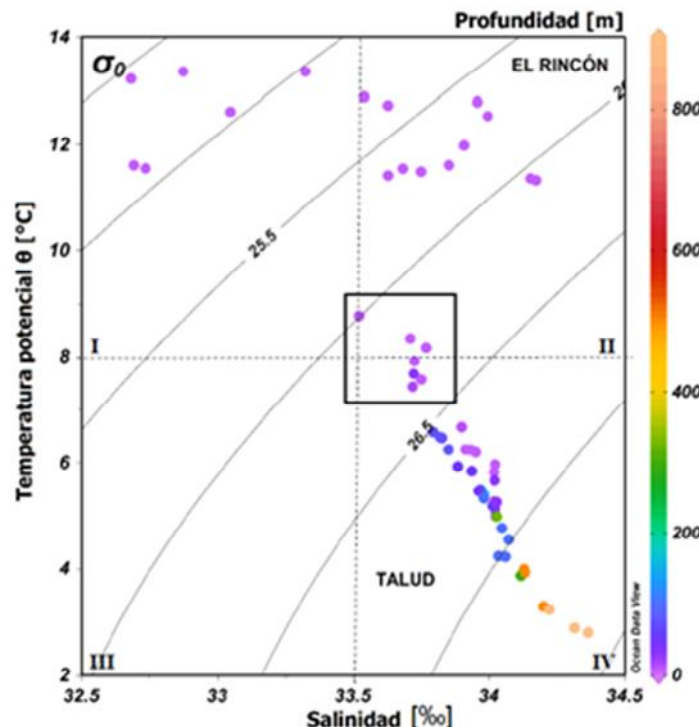


Figura 2. Diagrama T-S. La escala de colores indica la profundidad del sitio donde se tomó la muestra. Los puntos dentro del recuadro interior de línea continua corresponden a la zona de plataforma entre las isobatas de 80 y 100 m.

Las señales que se asocian con aminoácidos libres o unidos a proteínas se identifican como picos B y T ambas con rango de excitación en el UV (Fig. 3 a y b). Las longitudes de onda de excitación y emisión similares a triptófano (pico T) se asocia a DOM de origen reciente,

relativamente inalterado, de carácter lábil. Mientras que el pico B, similar a la tirosina, se relaciona con material más degradado.

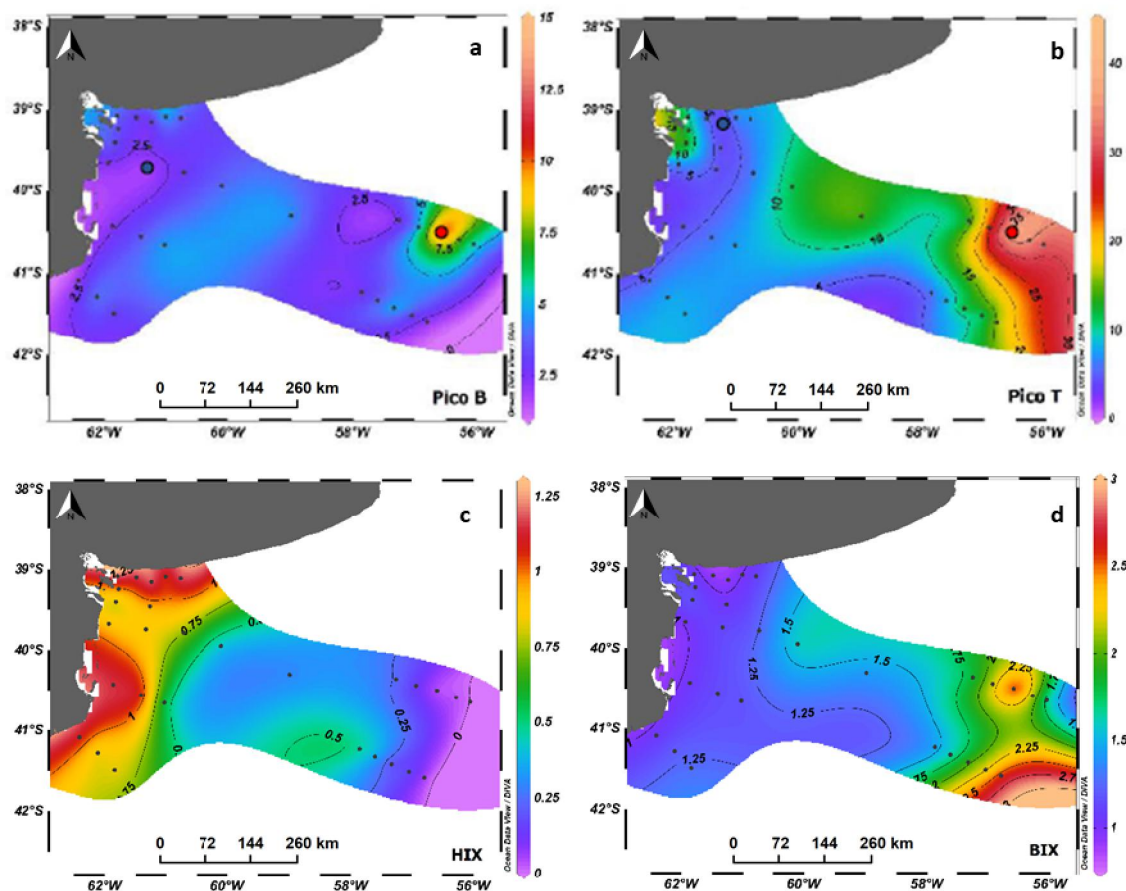


Figura 3. Distribución de las intensidades (u.a.) de las señales de los grupos de compuestos de origen proteínico (picos B y T) e Índices HIX y BIX.

El HIX estima el grado de maduración de la DOM, valores mayores se asocian con el aumento de la humificación, considerando que la proporción de hidrogeno a carbono disminuye, desplazando la emisión a longitudes de onda mayores. Los mayores valores corresponden a las zonas costeras con profundidades menores a 10 ± 1 m (Fig. 3c). El BIX es un indicador de actividad microbiana. Valores del BIX > 1 se asocian a una actividad biológica elevada. Los valores del BIX son elevados en toda la zona de estudio, aumentando hacia el talud desde $1,14 \pm 0,17$ hasta $2,02 \pm 0,47$ (Fig. 3d). BIX y HIX presentan una correlación negativa ($r=-80$; $p<0,001$).

Conclusiones

Los patrones de distribución de las señales fluorescentes de la DOM reflejan los aportes continentales de material disuelto por parte de los ríos Colorado y Negro como también del estuario de Bahía Blanca. Permite diferenciar la fracción procedente de procesamiento microbiano autóctono, así como su grado de transformación y distribución en el frente del talud, permitiendo inferir los principales procesos biogeoquímicos en la zona.

Bibliografía

- Coble, P.G.**, 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325 – 346.
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J., Parlanti, E.**, 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary; *Org. Geochem.* 40, 706–719.



- Lonborg, C., Middelboe, M., Brussaard, C.P.D.**, 2013. Viral lysis of *Micromonas pusilla*: impacts on dissolved organic matter production and composition. *Biogeochemistry* 116, 231–240.
- Massicotte, P., Asmala, E., Stedmon, C., Markager, S.**, 2017. Global distribution of dissolved organic matter along the aquatic continuum: Across rivers, lakes and oceans. *Science of the Total Environment* 609, 180-191.
- Murphy, K. R., Hambly, A., Singh, S., Henderson, R.K., Baker, A., Stuetz, R., Khan, S.J.**, 2011. Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: Toward a unified PARAFAC model. *Environ. Sci. Technol.* 45: 2909–2916. doi:10.1021/es103015e.
- Ohno, T.**, 2002. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 742-746.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F.**, 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38, 45-50.



INFLUENCIA DE LA DESCARGA DE AGUA SUBTERRÁNEA EN LA PLAYA DE PEHUÉN CO (PROVINCIA DE BUENOS AIRES, ARGENTINA)

INFLUENCE OF GROUNDWATER DISCHARGE IN PEHUÉN CO BEACH (BUENOS AIRES PROVINCE, ARGENTINA)

Andes, Trinidad¹; Martínez, Ana M.^{1,2}; Menéndez, M. Clara³; Pereyra, Marcelo T.^{1,2}; Perillo, Gerardo M. E.^{3,4}; Mavo Masntretta, Gian Marco³.

¹Universidad Nacional del Sur (UNS), Departamento de Química. ²Instituto de Química del Sur (INQUISUR-UNS-CONICET). ³Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET-UNS).

⁴Universidad Nacional del Sur, Departamento de Geología.

amartinez@uns.edu.ar

Resumen

Se presentan los resultados de un trabajo exploratorio en las playas de Pehuén Co, cuyo objetivo general es analizar la influencia ambiental y geomorfológica de la descarga de agua subterránea en la playa y el testeo de diferentes metodologías para futuros estudios de detalle del proceso. Se estima que esta descarga se produce entre la zona distal y frontal debido a la presencia de afloramientos rocosos. Producto de la misma se produce una modificación del ambiente. Los sedimentos están compuestos por arena mediana, aumentando el porcentaje de arena gruesa a mayor profundidad. Las muestras de agua que afloran en la playa poseen diferente composición química y presentan concentraciones elevadas de nutrientes (nitrógeno, fósforo y silicio) contribuyendo a la productividad de su zona de influencia.

Palabras clave: *playas de arena, afloramientos rocosos, descarga de agua subterránea.*

Introducción

En ambientes costeros medanosos, la dinámica del agua subterránea somera es balanceada por las mareas y el volumen de agua existente en los médanos, evidenciándose una relación directa entre los procesos erosivos y acumulativos de la playa y la dinámica del agua subterránea (Syvistki et al., 2005; Perillo y Piccolo, 2011). Las implicancias ambientales están relacionadas con el enriquecimiento en nutrientes (Montiel et al., 2018), el aporte de metales (Szymczycha et al., 2016) de elementos raros (Chevis et al., 2015) y, potencialmente, cualquier material proveniente de núcleos antrópicos urbanos o agroindustriales con impacto ecológico y económico. Por otra parte, los sedimentos intermareales y submareales son biogeoquímicamente dinámicos. Se espera un rango de transformaciones químicas e intercambios entre el material sedimentario y el agua subterránea intersticial a medida que la misma pasa a través de estos sedimentos reactivos y la playa adyacente (Ullman et al., 2003). El aporte de agua subterránea a nivel de la superficie de una playa y la influencia que esto ejerce sobre la geomorfología y dinámica ambiental no ha sido analizado hasta el presente, consecuentemente, el objetivo del presente trabajo es hacer un análisis preliminar de los datos recabados en la playa de Pehuén Co donde se analizaron diferentes metodologías de muestreo.

Materiales y Métodos

La zona de estudio es la playa Espora, ubicada en el Balneario Pehuén Co (38° 59'51" S y 61° 33'16" W) dentro del partido de Coronel de Marina Leandro Rosales, al sudoeste de la provincia de Buenos Aires (Fig. 1). Se realizaron un total de tres campañas de muestreo: una exploratoria (octubre 2017) y otras dos destinadas a la recolección de muestras de agua y sedimento (diciembre 2017 y marzo 2018). En ellas, se realizó un perfil de playa, cuando las condiciones de viento lo permitieron se efectuó un vuelo con un drone para obtener un mapa 3D de alta resolución de la playa y se recolectaron muestras de agua y sedimento. Además, se tomaron muestras de agua en pozos de agua domiciliarios cercanos a la zona de estudio. La recolección de estas muestras se realizó sobre transectas paralelas a la línea de costa, a diferentes niveles del pie del médano, empleando tubos de PVC con ranuras en la parte inferior a 5, 10, 15 y 35 cm de profundidad. Con una bomba peristáltica se colectó el volumen de agua

infiltrada en recipientes debidamente acondicionados. Las muestras de sedimento se colectaron a las mismas profundidades. Se midieron *in situ* la conductividad eléctrica (mS cm^{-1}), temperatura ($^{\circ}\text{C}$), pH y salinidad en todas las muestras de agua infiltrada en los tubos de PVC y en aquellas recolectadas en la zona de deslizamiento empleando sensores portátiles. Se realizó un análisis granulométrico utilizando un equipo ATM SONIC SIFTER y los resultados se analizaron con el programa GRADISTAT (Blott, 2000). Se determinó la composición salina mayoritaria empleando metodología estándar (APHA, 2012). Para la cuantificación de nitrato+nitrito ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$), fosfato (PO_4^{3-}), silicato reactivo y amonio (NH_4^+) se empleó espectrofotometría de absorción molecular (Strickland and Parsons, 1972).

Resultados

La playa presenta un perfil típico de playa distal, playa frontal y playa exterior. El régimen de mareas es semidiurno, con una altura media de pleamar de 3,17 m y una media de bajamar de 0,71 m (SHN, 2015). La costa es baja y arenosa con un ancho promedio de 143 m, enmarcada por una línea de médanos frontales (Fig. 1). La playa distal se encuentra bien diferenciada de la frontal y se extiende por alrededor de 47 m. Se observa una línea de médanos paralelos a la costa de aproximadamente 6 km de ancho. En la zona de lavado se observan afloramientos rocosos. El acuífero del cual se abastece la localidad de Pehuén Co se encuentra alojado en las arenas que forman el cordón costero. Durante los muestreos, con el apoyo de un drone, se observaron canales de escurrimiento sobre la zona frontal de Playa Espora.

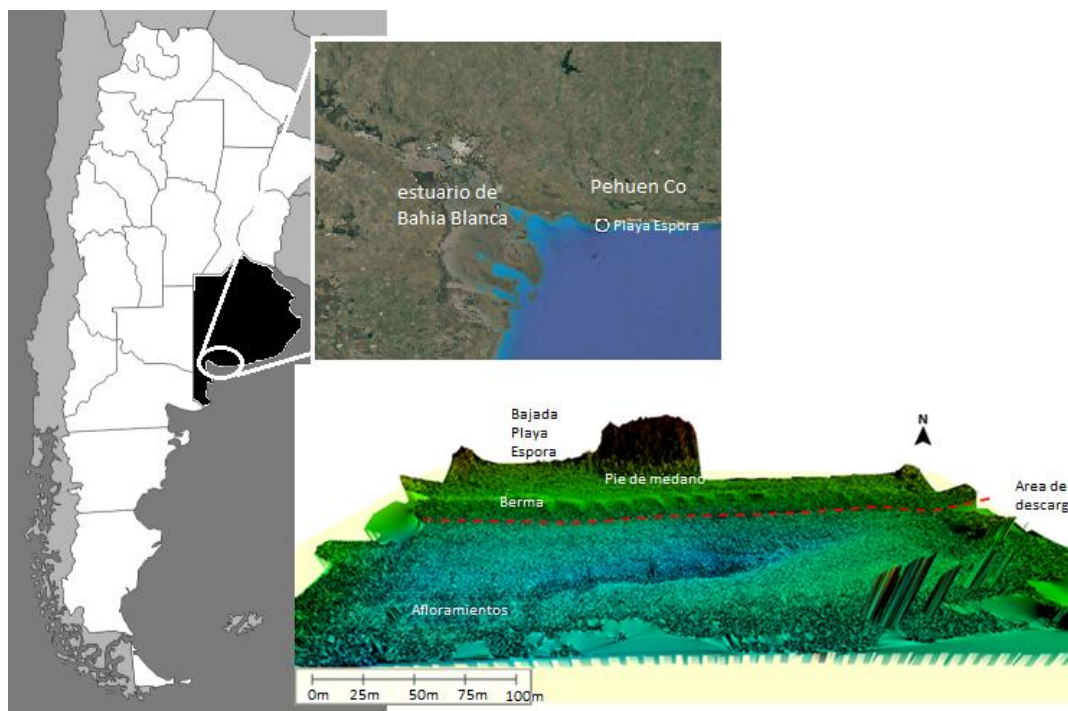


Figura 1. ubicación de la zona de estudio y mapa 3D de playa Espora.

Según el análisis granulométrico, predomina la arena mediana (70-80 %) en todas las muestras, con un porcentaje de arena gruesa menor en las más superficiales. Los sedimentos colectados en superficie contienen entre 5 y 9 % de arena gruesa mientras que entre los 10 y los 35 cm los sedimentos contienen ~15 %. Los resultados de conductividad eléctrica y promedios de cloruro y calcio obtenidos en octubre de 2017 se observan en la Figura 2. Las concentraciones de los nutrientes nitrogenados disueltos se presentan en la Figura 3.

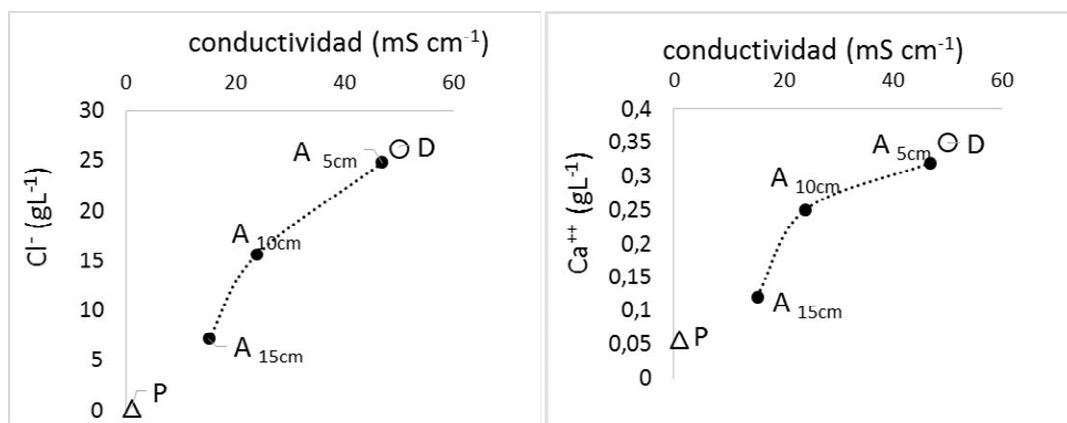


Figura 2. Conductividad eléctrica y concentraciones promedio de cloruro y calcio obtenidos en las muestras de agua infiltradas del afloramiento en los colectores a las profundidades de 5, 10 y 15 cm (A), en la zona de deslizamiento (D) y en agua de perforación (P).

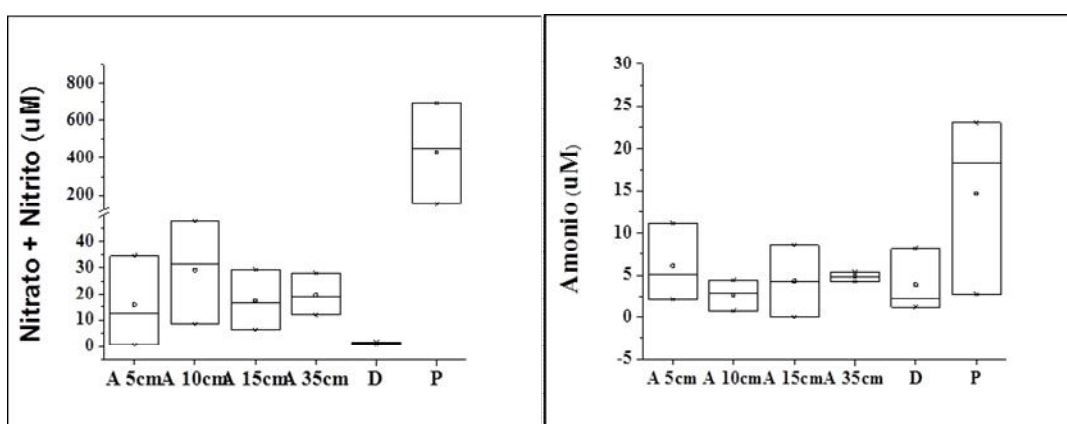


Figura 3. Concentración (μM) de los nutrientes nitrogenados obtenidos en las muestras colectadas en los tubos de infiltración de agua de afloramiento (A), en la zona de deslizamiento (D) y en agua de perforación (P).

Conclusiones

Se ensayaron diferentes metodologías de muestreo en cada campaña incluyendo cambios en las profundidades donde se obtuvieron los aportes, optimizando un protocolo de trabajo para estudios de detalle futuros. Los resultados obtenidos representan los primeros aportes relacionados con el movimiento, mezcla y descarga al mar del agua subterránea subsuperficial en la playa de Pehuén Co. Los afloramientos rocosos en la playa se comportan como barreras, afectando el movimiento del agua subterránea y provocando su afloramiento y descarga en la playa frontal. Se generan marcados surcos perpendiculares a la línea de costa influyendo sobre la geomorfología de la playa. El aporte de concentraciones elevadas de nutrientes sobre la playa afectaría la productividad de la zona de deslizamiento cercana a la descarga.

Agradecimientos

El presente estudio fue financiado parcialmente por proyectos del CONICET, ANPCyT, Universidad Nacional del Sur y por el proyecto Inter-American Institute for Global Change Research (IAI) CRN3038 (US NSF Award GEO-1128040).

Bibliografía

- Blott, S.** 2000. GRADISTAT Version 4.0. A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments by sieving or laser granulometer. Universidad de Londres, Londres.
- Chevis, D.A., Johannesson, K.H., Burdige, D.J., Tang, J., Bradley Moran, S., y Kelly, R.P.** 2015. Submarine groundwater discharge of rare earth elements to a tidally-mixed



- estuary in Southern Rhode Island. *Chemical Geology*, 397, 128-142. doi:10.1016/j.chemgeo.2015.01.013.
- Mondal, N.C., Singh, V.P., Singh, V.S. y Saxena, V.K.** 2010. Determining the interaction between groundwater and saline water through groundwater major ions chemistry. *Journal of Hydrology*, 388, 100-111. doi:10.1016/j.jhydrol.2010.04.032.
- Montiel, D., Dimova, N., Andreo, B., Prieto, J., García-Orellana, J. y Rodellas, V.** 2018. Assessing submarine groundwater discharge (SGD) and nitrate fluxes in highly heterogeneous coastal karst aquifers: Challenges and solutions. *Journal of Hydrology*, 557, 222-242. doi:10.1016/j.jhydrol.2017.12.036
- Moore, W.S.** 2010. The effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Annual Review of Marine Science*, 2, 59-88. doi:10.1146/annurev-marine-120308-081019.
- Paniagua, G.F.** 2015. Dinámica costera y ecología de comunidades macrobentónicas intermareales de Pehuén Co, provincia de Buenos Aires (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
- Perillo, G.M.E.** 2003. Dinámica del transporte de sedimentos. Asociación Argentina de Oceanografía. Publicación Especial Nro. 2, La Plata, pp. 201.
- Perillo, G.M.E. y Piccolo, M.C.** 2011. Global Variability in Estuaries and Coastal Settings. *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, 7-36. doi:10.1016/b978-0-12-374711-2.00102-9.
- Rosenberry, D.O.** 2005. Integrating seepage heterogeneity with the use of gaged seepage meters. *Limnology and Oceanography*, 3, 131-142. doi:10.4319/lom.2005.3.131.
- Servicio de Hidrografía Naval (SHN)**, 2015. Tablas de Marea, Servicio de Hidrografía Naval-Armada Argentina, Buenos Aires, Argentina. <http://www.hidro.gov.ar/>
- Strickland, J.D.H. y Parsons, T.R.** 1972. A practical handbook of seawater analysis (2nd ed.). Ottawa: Fisheries Research Board of Canada.
- Syvistki, J.M.P., Harvey, N., Wolanski, E., Burnett, W.C., Perillo, G.M.E., Gornitz, V. et al.** 2005. Dynamics of the coastal zone. En Crossland, C. J., Kremer, H.H., Lindeboom, H.J., Crossland, J. I. M. y Le Tissier, M.D.A. (Eds.), *Coastal Fluxes in the Anthropocene* (pp. 39-94). Berlín: Springer-Verlag.
- Szymczycha, B., Kroeger, K. D., y Pempkowiak, J.** 2016. Significance of groundwater discharge along the coast of Poland as a source of dissolved metals to the southern Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1), 151-162. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.06.008.
- Ullman, W.J., Chang, B., Miller, D.C. y Madsen, J.A.** 2003. Groundwater mixing, nutrient diagenesis, and discharges across a sandy beachface, Cape Henlopen, Delaware (USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57, 539-552. doi:10.1016/s0272-7714(02)00398-0.



SÍLICE AMORFA Y BIOGEOQUÍMICA DEL SILICIO EN SECUENCIAS PEDOSSEDIMENTARIAS DEL SUDESTE BONAERENSE

AMORPHOUS SILICA AND BIOGEOCHEMISTRY OF SILICON IN PEDOSSEDIMENTARY SEQUENCES OF SOUTHEASTERN BUENOS AIRES PROVINCE

Osterrieth, M.^{1,2}; Frayssinet, L.^{3,4}; Benvenuto, L.^{1,2}; Donna, Roberto,^{1,2}; Paolicchi, M.¹R.²; Frayssinet, C.^{1,2}; Borrelli, N.^{1,3}; Fernández, Honaine¹M.²N.¹; Morel, Eduardo^{3,4}

¹ Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario. FCEyN – UNMdP-CIC.. CC 722 Correo Central 7600 Mar del Plata, Argentina. ² Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, IIMyC-UNMdP-CONICET, Peña 4046, Mar del Plata, Argentina. ³ C.I.C., Comisión de Investigaciones Científicas, Provincia de Buenos Aires-⁴ Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.

mosterri@yahoo.com.ar

Resumen

El silicio segundo elemento en abundancia en la corteza terrestre, se presenta como silicatos y una alta proporción en ambientes geoquímicos superficiales como sílice amorfa geogénica y biogénica. El trabajo presenta una síntesis de los contenidos de sílice amorfa asociados a: la producción vegetal de comunidades típicas nativas y cultivos; la presencia de sílice amorfa en secuencias pedosedimentarias; y su relación con el contenido de sílice en la solución del suelo, aguas superficiales y subterráneas, para contribuir a la comprensión del ciclo biogeoquímico de silicio en ecosistemas templados de la llanura de latitudes medias. Los resultados obtenidos contribuyen a una mejor comprensión de, las condiciones de saturación, los procesos erosivos, pedogenéticos, diagenéticos, entre otros, que aportan a las interpretaciones paleoambientales del Cenozoico tardío, que conllevan a la comprensión de los aportes de silicio en los diferentes compartimentos que incluyen los flujos de entradas y salidas de silicio al geosistema de llanura.

Palabras claves: Biomineralizaciones, silicofitolitos, Llanura Pampeana.

Introducción

Avanzar en la comprensión del ciclo biogeoquímico del silicio requiere del conocimiento de los procesos que dependen juntamente de la biología de los organismos que utilizan ese elemento, la disponibilidad geológica, la química orgánica e inorgánica, todo condicionado por el ambiente involucrado. La mayoría de las investigaciones se han centrado casi exclusivamente en procesos de meteorización de rocas y/o el ciclo oceánico del silicio, mientras que su abordaje en ambientes continentales es muy escaso. El silicio, segundo elemento en abundancia en la corteza terrestre luego del oxígeno, se halla mayoritariamente como silicatos que forman rocas, sedimentos y en los materiales parentales de los suelos, su calidad como un nutriente importante controla junto a otros elementos el funcionamiento de los ecosistemas terrestres, marinos, costeros y de aguas continentales (Exley, 1998; Sommer et al., 2006).

La mineralogía de las secuencias pedosedimentarias cenozoicas en la Llanura Pampeana, es homogénea, predominan los minerales livianos. Y dentro de estos los compuestos por sílice amorfo de origen inorgánico como los vitroclastos, clastos de rocas volcánicas que se presentan en altos porcentajes y sílice amorfa biogénica (silicofitolitos, diatomeas, poríferos), que son también muy abundante, en la fracción limo y arena finas. Ambas fracciones de sílice amorfa tienen un tamaño granulométrico predominantemente limo-arenoso fino, y mayor solubilidad que la sílice cristalina. La sílice biogénica es el resultado de procesos de biomineralización, fenómeno generalizado en la naturaleza, generado a partir de la actividad metabólica de diferentes organismos uni y multicelulares, distribuidos ampliamente en el planeta donde actúan como una fuente global y sumidero de iones solubles (Lowest 1981; Borrelli et al., 2012; Osterrieth 2015). Las biomineralizaciones de sílice amorfo de origen vegetal, denominados silicofitolitos (sílice amorfa hidratada, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), están siempre presentes en numerosos grupos de plantas y en particular en gramíneas; ubicándose en los



espacios intra o intercelulares y en diversos órganos. Una vez que la materia vegetal que contiene los silicofitolitos, se descompone por los procesos pedológicos inherentes, estas biomineralizaciones son incorporadas pre-sin y post pedogenéticamente al suelo, exponiéndose a los mismos procesos de intemperización que afectan a los minerales; algunos persisten en los suelos y sedimentos durante miles a millones de años, mientras que una gran proporción de los mismos degradan total y/o parcialmente (Piperno, 1988; Osterrieth et al. 2009). En el sureste de la región pampeana, la cobertura vegetal prístina a lo extenso del Cenozoico ha sido la típica de paleopraderas (Cabrera, 1976; Fernandez Honaine y Osterrieth, 2012), una de las principales productoras de silicofitolitos.

Por lo expuesto, el objetivo de este trabajo es presentar una síntesis de las cuantificaciones obtenidas de: la producción vegetal de comunidades típicas; la presencia de sílice amorfa biogénica y geogénica en secuencias pedosedimentarias; y su relación con el contenido de sílice en la solución del suelo, aguas superficiales y subterráneas para contribuir a la comprensión del ciclo biogeoquímico de sílice en los ecosistemas templados de la llanura de latitudes medias.

Materiales y métodos

Se trabajó en distintas especies vegetales nativas y cultivos de las que se extrajeron los silicofitolitos mediante técnicas de rutina (Labouriau, 1983) y analizados mediante microscopio Leitz Wetzlar a 400 aumentos. En suelos y sedimentos se trabajó en muestras disturbadas y no disturbadas representativas de distintas secuencias pedoestratigráficas del sudeste de la Llanura Pampeana, con técnicas pedológicas y sedimentológicas de rutina. El tratamiento para el estudio de la fracción sílice amorfo se realizó según lo definido por Alvares et al. (2008). El estudio mineralógico se efectuó mediante lupa, microscopio petrográfico y microscopio electrónico de barrido (MEB). Se determinó el número estimativo de silicofitolitos por gramo de suelo (Albert y Weiner, 2001). Los estudios mineraloquímicos semicuantitativos de los componentes elementales, se efectuaron mediante MEB y estudios difracto métricos microdispersivos (EDAX). El estado de alteración de las biomineralizaciones se analizó mediante microscopio óptico y MEB; y la concentración de SiO_2 en solución se determinó por espectrofotometría UV-VIS, MEB y EDAXs.

Resultados y discusión

El contenido de silicofitolitos en las subfamilias de plantas nativas estudiadas osciló entre 3,9 y 14% de peso seco. Las Pooideae presentaron los valores más altos (6,5-14%; $9,2 \pm 2\%$ de peso seco) y Panicoideae los contenidos más bajos (4-8,3%; $5,4 \pm 2,5\%$ de peso seco). Los medios del contenido en las especies Stipoideae y Arundinoideae fueron $7,4 \pm 2\%$ y $6,1\%$ respectivamente. Se observaron diferencias significativas en el contenido de silicofitolitos como porcentaje del peso seco en hojas entre las subfamilias Pooideae y Panicoideae. Los cultivos de trigo presentaron contenidos totales en los estadios reproductivos entre 2,9 -13,8 % de peso seco, con los máximos en hojas e inflorescencias; el maíz con valores entre 0,9-10,5 % del peso seco con el máximo valor en hojas. Estos valores determinados en los cultivos preponderantes en la zona marcan la importancia del aporte de silicofitolitos y sílice amorfa/silicio al sistema por parte de los cultivos preponderantes durante los últimos 200 años de actividades agrícolas de la Llanura Pampeana.

La fracción sílice amorfa presenta en estas secuencias pedológico-sedimentarias estudiadas, una composición mineralógica de la fracción arena y limo, donde se evidencia que los minerales livianos son preponderantes (>90%), con un estado leve de alteración de los silicatos mayoritarios (cuarzo, feldespatos). Pero se destaca que dentro de la fracción liviana, los componentes constituidos por sílice amorfa de origen orgánico (diatomeas, quistes de Chrisostomataceas, poríferos y silicofitolitos) e inorgánico (vitroclastos y litoclastos volcánicos), son predominantes particularmente en la fracción limo con valores que superan el 60% en general.

Los componentes de la fracción sílice amorfa biogénica son los que se presentan más alterados. Los vidrios volcánicos y litoclastos volcánicos presentan alteraciones variables, que en general se incrementan hacia los niveles más antiguos en la base de las secuencias. Las trizas vítreas en los niveles superiores se hallaron poco alteradas, pero mayoritariamente con



revestimientos de arcillas y óxidos en sus canalículos. Un dato relevante es el obtenido de 20.000.000 de silicofitolitos por gramo de suelo en los horizontes superficiales (epipedones mólicos, A/AC), que muestra una sustancial disminución del 90 % de silicofitolitos en los horizontes subsuperficiales (endopediones B), con una media de 2.000.000 silicofitolitos/grm de suelo y en los materiales parentales loésicos y paleosuelos (horizontes C/2BC) contenidos medios de 1.500.000 silicofitolitos/grm de suelo.

Los contenidos de silicio en las secuencias pedosedimentarias muestran valores medios en la solución del suelo de 450 $\mu\text{mol/L}$ para los epipedones mólicos (A/AC) que en general incrementan en suelos cultivados, a 700 $\mu\text{mol/L}$. En los horizontes iluviales (BC/Bt) los valores ascienden a 750 $\mu\text{mol/L}$ de media; mientras que los mayores valores 1200 $\mu\text{mol/L}$ se hallan en materiales parentales loésicos (C); y paleosuelos con valores variables entre 500 y 1300 $\mu\text{mol/L}$, siendo la tendencia a incrementar los valores de silicio hacia la base de las secuencias. Estos incrementos de sílice en la solución de sedimentos y paleosuelos muestra los procesos de migración de este elemento por escurrimiento superficial y subsuperficial hacia aguas encausadas lagunas con valores muy variables entre 10 y 100 $\mu\text{mol/L}$, asociados al desarrollo estacional de comunidades algales que biomineralizan sílice amorfo especialmente diatomeas, en los arroyos de la zona de estudio varían entre 60 y 700 $\mu\text{mol/L}$, que desaguan sus contenidos de silicio al mar. Por proceso de infiltración–lixiviación se transfiere a las aguas subterráneas del acuífero Pampeano con tenores promedio de 850 $\mu\text{mol/L}$.

Los altos contenidos de silicofitolitos que desaparecen del solum, se degradan y disuelven con el consecuente aporte de silicio al sistema: solución del suelo que en parte puede ser readsorbido a nivel radicular nuevamente por las comunidades vegetales; otra parte conforma matrices enriquecidas en sílice amorfo y otra gran parte pasa a los sistemas ácuos superficiales y subterráneos. En estos ambientes, la disolución de la sílice amorfa especialmente biogénica es el único proceso que permite explicar los altos tenores de sílice disuelto en los niveles más superficiales del acuífero Pampeano (Martínez y Osterrieth, 2013).

Conclusiones

El estado y cantidad de la sílice amorfa (inorgánica y orgánica) en suelos, sedimentos, cuerpos de agua dulce y aguas subterráneas contribuyen a una mejor comprensión de, las condiciones de saturación, los procesos erosivos, pedogenéticos, diagenéticos, etc., que aportan a las interpretaciones paleoambientales del Cenozoico tardío en el SE de la Llanura pampeana, que conllevan también a la comprensión de los aportes de sílice en los diferentes compartimentos de incluyen los flujos de entradas y salidas de silicio al geosistema de Llanura de latitudes medias.

También, se destaca que la absorción, almacenamiento y liberación de silicio por parte de la vegetación natural y cultivos juegan un rol relevante en la dinámica y movilidad del silicio en ambientes terrestres y su influencia a lo extenso del tiempo geológico transcurrido, así como el rol de la actividad antrópica en la modificación del ciclo biogeoquímico del silicio. Lo cual evidencia la importancia de incrementar los estudios de este ciclo, vista las deficiencias de su conocimiento en el sistema continental respecto de otros ciclos mayoritarios.

Agradecimientos

Subsidios AGENCIA- PICT-2495 y UNMDP-EXA741/17

Bibliografía

- Alvarez, M.; N. Borrelli y M. Osterrieth.** 2008. Extracción de biominerales silíceos en distintos sedimentos utilizando dos técnicas básicas. *British Archaeological Research* BAR: 31-38.
- Albert R. y W. Weiner,** 2001. Study of phytoliths in prehistoric ash layers from Kebara and Tabun caves using a quantitative approach. In: Meunier, J.-D., Colin, F. (Eds.), *Phytoliths: Applications in Earth Sciences and Human History*. A. A. Balkema Publishers, pp. 251–266.



- Borrelli N., M. Osterrieth y J. Marcovecchio.** 2008. Interrelations of vegetal cover, silicophytolith content and pedogenesis of Typical Argiudolls of the Pampean Plain, Argentina. *CATENA* 75(2). 146-153.
- Borrelli, N., Osterrieth, M., Romanelli, A., Alvarez, M.F., Cionchi, J. L. and Massone, H.** 2012. Biogenic silica in wetlands and their relationship with soil and groundwater biogeochemistry in the Southeastern of Buenos Aires Province, Argentina. *Environ Earth Sci.* 65(2): 469--480
- Cabrera, A.L.** 1976. Regiones Fitogeográficas Argentinas, Editorial ACME SACI, Bs. As.
- Exley, C.** 1998. Silicon in life: A bioinorganic solution to bioorganic essentiality. *J. Inorg. Biogeochem.* 69: 139--144
- Fernandez Honain E M., M. Osterrieth.** 2012. Silicification of the adaxial epidermis of leaves of a panicoid grass in relation to leaf position and section and environmental conditions. *Plant Biology*, 14: 596--604
- Labouriau, L.** 1983. Phytolith work in Brazil: a minireview. *The Phytolitharien Newsletter*. 2(2): 6--10
- Lowenstam, R.,** 1981. Minerals formed by organisms. *Science*, 211: 1126- 1131.
- Martínez, D.E. and Osterrieth, M.** 2013. Hydrogeochemistry and pollution effects of an aquifer in Quaternary loess like sediments in the landfilling area of Mar del Plata, Argentina. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* 66: 9--23.
- Osterrieth, M., Madella, M., Zurro, D. and Alvarez, M.F.** 2009. Taphonomical Aspects of Silica Phytoliths in the Loess Sediments of the Argentinean Pampas. *Quat. Int.* 193: 70--79
- Osterrieth, M., Borrelli N., Alvarez, M.F & M Fernandez Honaine.,** 2015 Silica biogeochemical cycle in temperate ecosystems of the Pampean Plain, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences.* 63 172-179
- Piperno, D.** 1988. Phytolith Analysis: an Archaeological and Geological Perspective, Academic, New York
- Sommer, M., Kaczorek, D., Kuzyakov, Y. and Breuer J.** 2006. Silicon pools and fluxes in soils and landscapes—a review. *J Plant Nutr Soil Sci.* 169: 310--329



BIOMINERALIZACIONES DE CALCIO Y BIOEROSION, SU ROL EN LA BIOGEOQUÍMICA DE SUELOS Y SEDIMENTOS DEL SUDESTE BONAERENSE

CALCIUM BIOMINERALIZATIONS AND BIOEROSION, ITS ROLE IN THE BIOGEOCHEMISTRY OF SOILS AND SEDIMENTS IN SOUTHEASTERN BUENOS AIRES PROVINCE

Osterrieth, M.^{1,2}; Frayssinet, L.^{3,4}; Cresta, J.^{1,4}; Donna, R.^{1,2}; Frayssinet, C.^{1,2}; Borrelli, N.^{1,2}; Altamirano, E.^{1,2}; Morel, Eduardo^{3,4}

¹Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario. FCEyN – UNMdP-CIC.. CC 722 Correo Central 7600 Mar del Plata, Argentina, ²Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, IIMyC-UNMdP-CONICET, Peña 4046, Mar del Plata, Argentina, ³C.I.C., Comisión de Investigaciones Científicas, Provincia de Buenos Aires, ⁴Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.

mosterri@yahoo.com.ar

Resumen

Las biomineralizaciones de calcio son comunes y ampliamente distribuidas en el planeta, y son el resultado de procesos metabólicos esenciales de microorganismos, plantas y animales en ambientes continentales, litorales y marinos. Asociado a las biomineralizaciones cálcicas se hallan los procesos de bioerosión sobre la superficie y/o fisuras de los minerales y/o biominerales. Se trabajó en secuencias costeras bonaerenses, mediante técnicas de rutina. Mineralógicamente se trabajó a escala de resolución mesoscópica, microscópica y submicroscópica, la composición química se definió mediante estudios difractométricos microdispersivos (EDS). Los niveles bioclásticos asociados a la génesis de las conchillas, están todos afectados por intensa bioerosión y disolución, que reprecipitan como oxalatos, carbonatos y sulfatos de calcio, por acción de microorganismos especialmente. La actividad biológica en relación con la generación y/o degradación de componentes cálcicos en distintos ambientes, juega un rol de consideración en la biogeoquímica del calcio y su presencia como macronutriente esencial para distintos niveles tróficos de la biota en el sudeste bonaerense.

Palabras claves: *Whewellitita, weddellitita, calcita, yeso, microorganismos.*

Introducción

Las biomineralizaciones son procesos que resultan en la formación de minerales y compuestos amorfos, generados como consecuencia de distintos procesos metabólicos de los organismos vivos (Lowenstan, 1981; Osterrieth, 2004). Los compuestos que contienen calcio, hierro y silicio forman parte de las biomineralizaciones más comunes y ampliamente distribuidos en el planeta (Osterrieth, 2004); el calcio es el cuarto elemento en abundancia en la litosfera.

La bioerosión es un proceso muy común en la naturaleza, asociada a las biomineralizaciones, a lo extenso de la historia geológica. Los organismos también han adquirido la capacidad para disolver o erodar los minerales; la bioerosión se produce sobre la superficie, en fisuras, y por la perforación directa en el interior de los minerales y/o biominerales. La bioerosión ha sido generalmente subestimada a pesar que el proceso de biomineralización ha tenido un resultado lo suficientemente significativo como para producir su propia y específica respuesta evolutiva: la bioerosión.

Las secuencias costeras bonaerense son representativas de una activa morfodinámica litoral, donde intercalan depósitos marinos, estuáricos, continentales fluvioeólicos y eólicos, vinculadas al último ciclo transgresivo-regresivo del Holoceno; depósitos que han generado geoformas y microgeoformas en un régimen hídrico cambiante. En las mismas abundan niveles bioclásticos de variados tipos y morfologías, en los cuales predominan las biomineralizaciones cálcicas, asociados a la génesis de las conchillas, y otros biominerales como resultado de procesos de disolución, bioerosión y reprecipitación de oxalatos, carbonatos y sulfatos de calcio por acción



de microorganismos principalmente (Verrecchia y Verrecchia, 1994; Osterrieth et al., 1998, 2017, 2018). En las secuencias continentales fluvioeólicas y/o eólicas asociadas a niveles calcretizados, también se observan procesos de disolución y reprecipitación de calcio asociado a actividad de hongos, actinomicetes y bacterias (Verrecchia et al., 1995; Osterrieth et al., 2017).

En términos generales el calcio se encuentra disponibles como catión de intercambio y la disponibilidad se ha relacionado con la meteorización de los minerales y el grado de lixiviación, no así con las biomineralizaciones ni bioerosión. Más allá de la fuente y mecanismos biogénicos considerados, estos biominerales cálcicos resultantes, en el ambiente edáfico podrían constituir, desde el punto de vista de la nutrición vegetal, un reservorio importante de calcio en suelo y jugar un rol preponderante el ciclo biogeoquímico del mismo, el cual se halla asociado a la disponibilidad de otros macronutrientes.

El objetivo de este trabajo es la caracterización de distintos tipos de biomineralizaciones cálcicas y bioerosión asociado a suelos, paleosuelos y sedimentos de ambientes costeros, así como su efecto sobre los procesos pedosedimentarios asociados.

Materiales y métodos

La caracterización morfológica y físico-química de los niveles pedológicos y sedimentarios se realizó mediante técnicas de rutina. Mineralógicamente se trabajó a varias escalas de resolución: mesoscópica (lupa binocular Stereo Star); microscópica (microscopio de polarización, MP. Olympus BX51P) y escala submicroscópica (microscopía electrónica de barrido, MEB, JEOL JSM-6460 LV). A su vez, para identificar la composición química de las biomineralizaciones se analizaron a través de un difractómetro de rayos X dispersivo (Modelo: EDAX SDD Apollo 40). Las imágenes obtenidas por MEB fueron procesadas mediante software específico. La sistemática de las biomineralizaciones se realizaron según lo definido por Kahle (1977), Klappa, (1979), Verrecchia y Verrecchia (1994), Osterrieth y colaboradores (2017).

Los suelos dominantes en el área de estudio son Entisoles, Hapludoles, y suelos calcimórficos, ubicado en sectores costeros entre Mar Chiquita y el Arroyo Las Brusquitas.

Resultados y discusión

En las secuencias pedosedimentarias, los suelos analizados presentaron contenidos de calcio que variaron entre 6 y 15% para suelos de ambientes continentales, mientras que para suelos calcimórficos asociados a depósitos bioclásticos litorales los contenidos de calcio oscilan entre 10 y 55%. Los contenidos de calcio en la solución del suelo, variaron según el tipo de cobertura vegetal, para horizontes orgánicos de gramíneas de reservas naturales valores de 27 mg/L a 40 mg/L para cubiertas de acacias y eucaliptus. En la solución del horizonte superficial A varían con el tipo de suelo, con valores medios de 10mg/L en suelos con gramíneas a 90 mg/L para suelos con coberturas arbóreas de acacias y eucaliptus; los máximos se presentan en los suelos asociados a bioclastos y sedimentos o suelos calcretizados. En las aguas superficiales los valores también son muy variables, condicionados por la estacionalidad y/o períodos de lluvias o sequías, con valores medios de 50 mg/L.

Microestructuralmente, se presentaron en los sedimento eólicos glóbulas de calcio biogénicas; mientras que en los suelos, paleosuelos y sedimentos de áreas litorales se hallaron desde microestructuras apedales a fábricas crísticas, alveolares asociadas a filamentos biogénicos, además de calcitanes, hipocalcitames y neocalcitanes.

Las biomineralizaciones de calcio están presentes en los perfiles de todas las unidades continentales y litorales. Manifiestan una gran variedad de morfologías, relacionadas en su mayoría a la actividad fúngica y en menor proporción a actinomicetes, algas, y bacterias.

Se definió la secuencia genética de calcita, vía oxalatos de calcio, weddellita y whewellita asociados a hifas biomineralizantes, actinomicetes y bacterias del suelo (Osterrieth et al., 1998, 2017, 2018). La caracterización detallada de las morfologías y su estudio mineraloquímico estarían indicando orígenes distintos, dentro del proceso de biomineralización fúngica y coexistiendo en los mismos niveles de calcretas. Las morfologías cálcicas fueron variadas y



numerosas desde filamentos de distintos tamaños simples y complejos, bastones, rodillos, tubos de tamaños variables, rosetas, drusas, entre otras.

Los tipos y variedades de bioerosión en la superficie de bivalvos, gasterópodos y restos de los mismos han sido recurrentes y se presentaron en todos los ejemplares analizados. Al analizar las áreas bioerosionadas de los bioclastos se hallaron valores de más del 50% de la superficie degradada, lo cual permite inferir la gran cantidad de calcio que recircula en estos sistemas. Parte será recristalizada como oxalatos, carbonatos y/o sulfatos por acción biogénica o solo química y/o biogeoquímica compleja; otra parte pasa a los sistemas ácueos superficiales (arroyos, ríos, lagunas) y subsuperficiales (solución del suelo, aguas subterráneas).

Resultado de gran interés el hallazgo de biomineralizaciones fúngicas y bacterianas de yeso asociadas a procesos intensos de bioerosión de conchillas y moluscos en suelos y sedimentos de la franja litoral. Se destaca la variedad de hábitos con morfologías cristalográficas diferentes que presentaron estos sulfatos de calcio hidratados, como rosetas; otras de cristales tabulares superpuestos formando agregados como rosetas aplanadas, otras tabulares en los bordes y cristales rómbicos sobre el centro. Estas últimas tienen origen microbiano, bacterias y/o actinomicetes, (Kouznetsova et al., 2011).

Las bacterias calcificadas se las observó asociadas a tubos, filamentos y bastones en los micro, mesoporos y matriz de los pedos de horizontes cálcicos y petrocálcicos de paleosuelos aluviales. Presentan distintos tipos de morfologías recurrentes, aisladas recubriendo granos minerales y agrupadas en microporos de la matriz y asociadas en rosario, elipsoides y esféricas muy pequeños, unidas por filamentos calcificados.

Los carbonatos de calcio como biominerales generados por acción de bacterias algas, hongos, bacterias, actinomicetes, en secuencias sedimentarias han sido recurrentemente considerados en la génesis y degradación de calcretas, inclusive en muchas oportunidades como el resultado de una secuencia biogeoquímica que se inicia como oxalato de calcio: whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y/o weddellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), para finalizar y permanecer como calcita (CO_3Ca) en forma estable y definitiva.

Conclusiones

La composición elemental de las biomineralizaciones cálcicas mostraron predominio de calcio, oxígeno y carbono; con proporciones variables y pérdida de carbono y oxígeno a medida que los oxalatos de calcio se transforman a carbonatos de calcio.

Es importante tener en cuenta los procesos de bioerosión y bioprecipitación asociados a las biomineralizaciones de calcio por los microorganismos, en el momento de evaluar las edades radiocarbónicas de materiales bioclásticos, ya que estos procesos podrían generar edades más jóvenes que las reales, es decir, generarían un rejuvenecimiento de las edades determinadas.

Se considera que para el análisis de las características morfológicas y mineraloquímicas completas de las biomineralizaciones analizadas, se requiere de escalas crecientes de detalle, desde megascópica a submicroscópica. En particular la observación con microscopía electrónica de barrido y análisis semicuantitativo de sus composiciones elementales, son necesarias.

La actividad biológica y la recurrencia de biominerales de calcio en todas las secuencias analizadas, han sido determinantes del origen, persistencia y resistencia a la degradación de las secuencias pedosedimentarias costeras y continentales. También se considera que dicha actividad biológica en relación con la generación y/o degradación de componentes cálcicos en distintos ambientes, juega un rol de consideración en la biogeoquímica del calcio y su presencia como macronutriente esencial para distintos niveles tróficos de la biota en el sudeste bonaerense.

Agradecimientos

Subsidios AGENCIA- PICT-2495 y UNMDP-EXA741/17



Bibliografía

- Kahle, C.F.** 1977. Origin of subaerial Holocene calcareous crust: Role of algae, fungi, and sparmicritization. *Sedimentology* 24: 413–435.
- Klappa C.** 1979. Calcified filaments in Quaternary calcretes: organo-mineral interactions in the subaerial vadose environment. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49(3): 955-968
- Kouznetsova, A.M., Khokhlova, O.S., y Osterrieth, M.L.** 2011. Biogenic and Chemogenic Calcic accumulation in Mollisols of the Argentinian Pampa. *Eurasian Soil Science* 44(11) 73-80.
- Lowenstam R** 1981 Minerals formed by organisms. *Science* 211: 1126-1131.
- Osterrieth, M.** 2004. Biominerales y Biomineralizaciones. In: Sociedad Mejicana de Cristalografía (eds) *Cristalografía de Suelos* 206-218
- Osterrieth M, Oyarbide F, Bordas V.** 1998., Biominerales de oxalato de calcio en suelos de Laguna de Los Padres, Buenos Aires. *Rev. Arg. Ciencia del Suelo* 18 (1): 1-9
- Osterrieth M; Borrelli N., Frayssinet C., Frayssinet L., y J. Cresta.** 2017. Calcium Biomineralizations Associated with Bioclastic Deposits in Coastal Pedostratigraphic Sequences of the Southeastern Pampean Plain, Argentina. Editor Jorge Rabassa. *Advances in Geomorphology and Quaternary Studies in Argentina* (en edicion) SPRINGER. Cap.11: 261-287.
- Osterrieth, M., Frayssinet, C., y L. Frayssinet,** 2018. "Iron and calcium biomineralizations in the Pampean coastal plains, Argentina: their role in the paleoenvironmental reconstruction of the Holocene". Kayusoshi Endo, Toshihiro Kogure and Horimichi Nagasawa. *Biomineralization – From Molecular and Nanostructural Analyses to Environmental Sciences*. Springer : 303-313.
- Verrecchia E., y K. Verrecchia.,** 1994. -Verrecchia E, Verrecchia K 1994 Needle-Fiber calcite: Review and classification. *Journal of Sed. Research*. 64(3): 650-664.
- Verrecchia E, Dumont JL, Verrecchia K.,**1995. Role of calcium oxalate biomineralization by fungus in the formation of calcretes: a case study from Nazareth, Israel. *Journal of Sedimentary Petrology* 65: 1060-1066.
- Warne J.** 1977. Boring as trace fossils and the process of marine bierosion. R.Y Fray Ed. Sprimger Verlag. NY: 191-229.



MICROCAPA SUPERFICIAL: CARACTERIZACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA PARTICULADA EN LA ZONA INTERNA DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA

SURFACE MICROLAYER: CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER IN THE INNER AREA OF THE BAHIA BLANCA ESTUARY

Moyano, Jessica S¹²; Martínez, Ana M²³; Garzón, John E¹²; Fernández, Eleonora M¹²; Lara, R J.¹

¹Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), Universidad Nacional del Sur (UNS)- CONICET, Bahía Blanca, Argentina. ²Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina ³ Instituto de Química del Sur. INQUISUR (CONICET-UNS)

moyanosjessica@hotmail.com.ar

Resumen

El estudio de la materia orgánica (MO), tanto particulada como disuelta, es relevante en sistemas acuáticos, por ser ésta fuente o sumidero globales de carbono y nitrógeno. En este trabajo se caracterizó la materia orgánica particulada. El objetivo es establecer y evaluar diferencias en la distribución de la materia orgánica entre la microcapa superficial (MCS) y agua subsuperficial (ASS) a través del factor de enriquecimiento (FE). Es de mucho interés el estudio de la MCS por su interacción aire-agua y su aporte relevante de materia orgánica particulada hacia la columna de agua.

Palabras claves: *clorofila-a, carbono orgánico particulado.*

Introducción

La materia orgánica particulada está constituida por células fitoplanctónicas, bacterias, detrito orgánico fino y partículas inorgánicas. A pesar de que solo representa una pequeña proporción (~10%) de la materia orgánica total, encontrándose el resto en forma disuelta (DOM), se cree que su composición detrítica macromolecular es el primer eslabón en el reciclado y flujo de la materia orgánica a partir de organismos hacia DOM y eventualmente al sedimento (Navarro *et al.*, 1993; Volkman y Tanouen, 2002). Por ende, el estudio de la materia orgánica, tanto particulada como disuelta, es relevante en sistemas acuáticos, por ser ésta fuente o sumidero global de carbono y nitrógeno. Estos compuestos orgánicos están presentes tanto en el seston en la columna de agua como formando parte de la microcapa superficial (MCS), la cual se define como la interface entre la hidrósfera y la atmósfera constituyendo un sistema diferente a la columna de agua que se halla por debajo de ésta, enriquecido en general en compuestos orgánicos e inorgánicos (Hardy y Aps 1984; Williams *et al.*, 1986; Liss y Duce, 1997; Stolle *et al.* 2010). Es considerada un micro-hábitat de espesor entre 1 y 1000 µm; se distingue del agua subsuperficial (ASS) por sus propiedades ecológicas, químicas y físicas. En este trabajo se presentan la caracterización de la materia orgánica particulada durante el otoño del 2015 y hasta comienzos del otoño del 2016 de Puerto Cuatrerros (PC), que se ubica en el área más interna del Estuario de Bahía Blanca (38°50'S – 62° 20' O), con el objetivo de establecer y evaluar diferencias en la distribución entre MCS y ASS a través del factor de enriquecimiento (FE).

Materiales y Métodos

Se tomaron muestras de microcapa superficial (MCS) utilizando un screen sampler (Garret 1975) y de agua subsuperficial (ASS) de la capa fótica de las aguas de PC utilizando una botella de Van Dorn, desde Abril del 2015 a Abril del 2016. Las muestras fueron filtradas por 0,7µm GF/F y mantenidas a -18°C hasta su análisis.

Se utilizó un analizador elemental CE 440 para la determinación de las concentraciones de carbono orgánico particulado (COP) y nitrógeno orgánico particulado (NOP). Carbohidratos

(Dubois 1956) y proteínas (Bradford 1976 modificación Zor T, Selinger Z 1996) se determinaron espectrofotométricamente.

La cuantificación de la concentración de clorofila-a se realizó empleando un espectrofluorímetro (Shimadzu RF-5301) con corrección por feopigmentos (Holm-Hansen and B. Riemann 1978). Se calcula el FE el cual está definido como la relación de concentración de un componente en la microcapa (CM), respecto de su concentración en agua subsuperficial (CS). Valores ≥ 1 indican que hay enriquecimiento (Yang et al., 2005).

Resultados

Durante el periodo estudiado se obtuvieron valores de espesor MCS que van desde 190 μm a 347 μm , presentando una asociación significativa con la velocidad del viento ($r = -0,83$ $p < 0,05$). Existiendo una diferencia significativa entre las muestras de MCS y ASS ($p < 0,05$).

Las concentraciones de clorofila-a en la zona interna del estuario muestran variaciones estacionales y se relacionan con el estado de la población fitoplanctónica, con valores máximos durante el invierno y principios de la primavera, observándose un florecimiento en una época distinta a otros ecosistemas costeros y un posible segundo florecimiento pero de menor magnitud en verano, en MCS la concentración de clorofila a fue de $14,22 \pm 3,92 \text{ ug.L}^{-1}$, y de $3,87 \pm 1,13 \text{ ug.L}^{-1}$ respectivamente. En ASS, se obtuvieron valores de $12,39 \pm 2,97 \text{ ug.L}^{-1}$ en la época invernal y de $5,32 \pm 0,99 \text{ ug.L}^{-1}$ durante el verano.

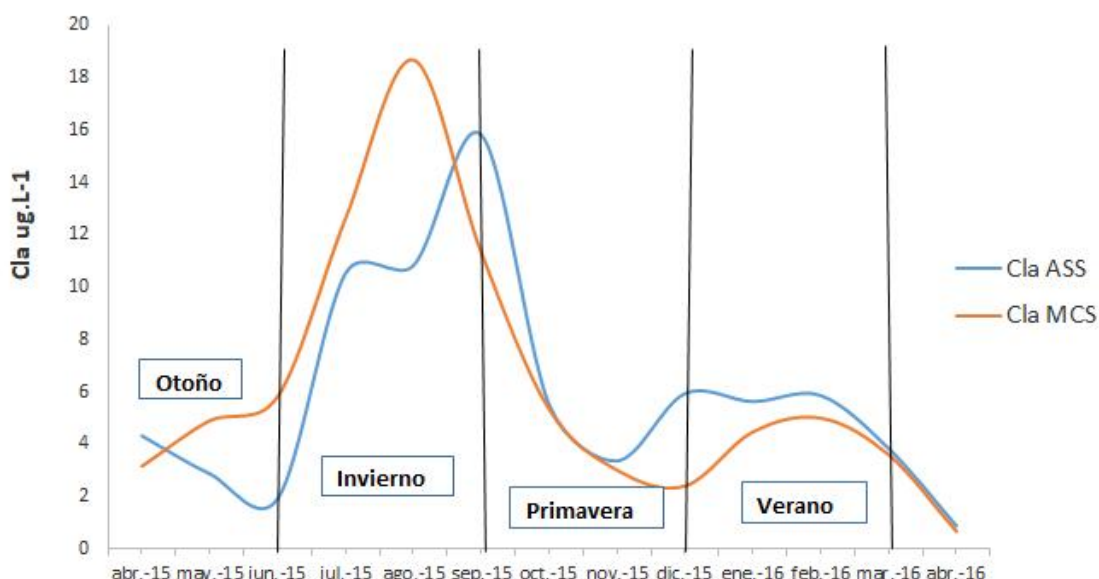


Figura 1. Comportamiento de clorofila a lo largo del año de MCS y ASS.

Los concentraciones de COP van desde 97,15 μM a 332,29 μM en MCS y en ASS 118,23 μM a 237,48 μM , presentando un comportamiento variado a lo largo del año. Las concentraciones de NOP van desde 8,64 μM a 39,65 μM en MCS y ASS fue de 4,90 μM a 40,65 μM aproximadamente. Solamente COP y NOP presentan una correlación significativa con clorofila a en MCS ($r = 0,60$...; $p < 0,05$), sugiriendo que el material orgánico presente es en su mayoría de origen autoctono. La relación C:N presenta un valor aproximado de 7,3.

El FE obtenido tanto para clorofila a, COP, NOP, carbohidratos y proteínas es ≥ 1 durante los periodos de invierno y verano, indicando un enriquecimiento de la materia orgánica de MCS hacia la columna de agua.

Tabla 1. Matriz de correlación de Pearson para el factor enriquecimiento (FE) y los parámetros abióticos. Nivel de significación: * $<0,05$, ** $<0,01$.

	FE Cl-a	FE feo	FE COP	FE NOP	FE Ch	FE Prot	Int.viento	Espesor
Int.viento	-0,83**	-0,01	-0,90**	-0,87**	0,25	0,20	1,00	
Espesor	0,57*	0,19	0,73*	0,64*	-0,40	-0,42	-0,83**	1,00
Temp	-0,76	-0,12	-0,54	-0,54	-0,01	-0,18	0,63	-0,39

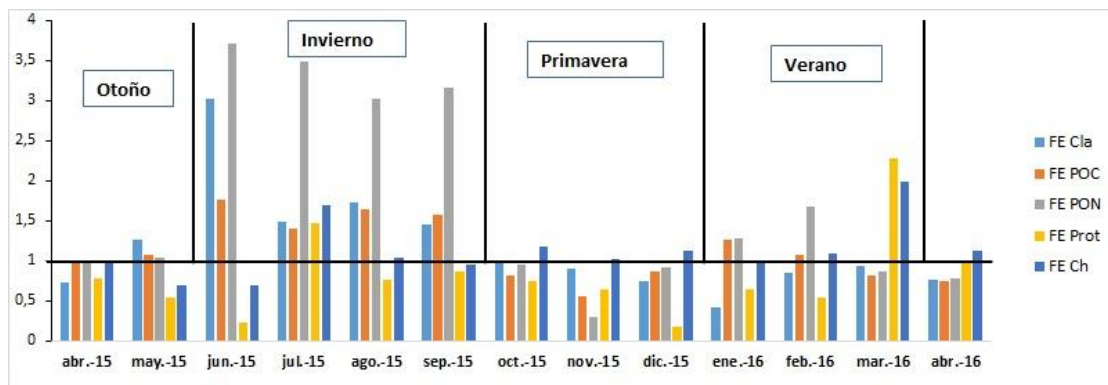


Figura.2. Factor de enriquecimiento de clorofila-a (Cl-a), carbono orgánico (COP), nitrógeno orgánico (NOP), carbohidratos (Ch), proteínas (Pr) durante el año analizado.

El FE presenta una correlación negativa con la velocidad del viento, sugiriendo que no hay formación de MCS si aumenta la velocidad del mismo.

Conclusiones

El análisis de los resultados obtenidos indican que el contenido de materia orgánica presente en la MCS se diferencia del ASS sugiriendo que es un hábitat con características propias. La variabilidad temporal de las propiedades de la MCS, dificulta la comprensión de las interacciones entre los parámetros bióticos y abióticos a través de la interface aire-agua siendo el viento uno de los factores físicos más importantes. Durante los períodos de calma, la MCS formada podría resultar de interés en la transferencia y dinámica del carbono y nitrógeno, mostrando un enriquecimiento de materia orgánica de la MCS hacia la columna de agua, durante el período de florecimiento producido en el estuario. Es de mucho interés el estudio de la MCS por su interacción aire-agua y su aporte relevante de materia orgánica particulada hacia la columna de agua.

Bibliografía

- Bradford MM.** 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal Biochem.*, 72:248-254.
- Capelli A, Campo A.** 2004. Climatología. En: *Ecosistema del Estuario de Bahía Blanca* Págs. 84-85. Piccolo & Hoffmeyer (Eds.). Instituto Argentino de Oceanografía. Bahía Blanca, Argentina.
- Dubois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F.** 1956. Colorimetric method for determination of sugar and related substances. *Anal. Chem.*, 28:350-356
- Garrett, W.D.**, 1965. Collection of slick-forming materials from the sea surface. *Limnology and Oceanography* 10, 602-605
- Navarro JM, Clasing E, Urrutia G, Asencio G, Stead R, Herrera C.** 1993. Biochemical composition and nutritive value of suspended particulate matter over a Tindal Flat of Southern Chile. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 37: 59-73.
- Hardy JT, Aps CW.** 1984. The sea-surface microlayer: phytoneuston productivity and effects of atmospheric particulate matter, *Mar. Biol.*, 82:293-300.
- Holm-Hansen B, Riemann,** 1978. "Chlorophyll-a Determination: Improvements in Methodology," *Oikos*, Vol. 30, No. 3, 1978, pp. 438-447. doi:10.2307/3543338
- John T, Hardy*Eric A, CreceliusLiam D, AntrimSteven L, KiesslerVirginia L, BroadhurstPaul D, BoehmWilliam G, SteinhauerTheodore H, Coogan.** 1990.



- Aquatic surface microlayer contamination in chesapeake bay *Marine Chemistry*.
Volume 28, Issue 4, January 1990, Pages 333-351
- Navarro J. M, Thompson RJ.** 1995. Seasonal fluctuations in size spectra, biochemical composition and nutritive value of the seston available to suspension feeding bivalve in a subarctic environment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 125:95-106.
- Volkman J. K, Tanouen E.** 2002. Chemical and Biological Studies of Particulate Organic Matter in the Ocean. *J Oceanogr*, 58:265-279.
- Yang, G.P., Levasseur, M., Michaud, S., Scarratt, M.,** 2005. Biogeochemistry of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in the surface microlayer and subsurface water of the western North Atlantic during spring. *Marine Chemistry* 96, 315–329.
- Zor T, Selinger Z.** 1996. Linearization of the Bradford protein assay increases its sensitivity: theoretical and experimental studies. *Anal Biochem.*, 236:302-308.



DISTRIBUCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA CROMOFÓRICA EN EL RINCÓN Y FRENTE DEL TALUD (ARGENTINA)

DISTRIBUTION OF CHROMOPHORIC DISSOLVED ORGANIC MATTER IN EL RINCON AND SHELF BREAK FRONT (ARGENTINA)

Arbilla, Lisandro A.¹; Gilabert, Azul S.¹; Garzón Cardona, John E.^{2,4}; Martínez, Ana M.^{2,3}; Lara, Rubén J.⁴

¹Universidad Nacional del Sur (UNS), Departamento de Geografía y Turismo. ²Universidad Nacional del Sur (UNS), Departamento de Química. ³Instituto de Química del Sur (INQUISUR-UNS-CONICET). ⁴Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET-UNS).

lisandroarb@gmail.com

Resumen

La materia orgánica disuelta cromofórica es un componente ubicuo que contribuye a la atenuación de la luz UV-Visible. Es importante debido a su influencia en las propiedades ópticas de la columna de agua, su papel en la fotoquímica y la fotobiología, y su utilidad como trazador de procesos biogeoquímicos y de circulación. En este trabajo se presenta la distribución superficial de las señales de absorción de la materia orgánica disuelta desde la zona costera de El Rincón hasta el talud continental y su relación con los aportes continentales. Los patrones de distribución de las señales de absorción que representan material de alto peso molecular estiman la magnitud de la influencia continental, particularmente la importante contribución del estuario de Bahía Blanca al grupo de compuestos de elevado peso molecular y sugieren que la fototransformación podría desempeñar un rol importante en el ciclo del carbono y en la disponibilidad de nutrientes.

Palabras clave: biogeoquímica, materia orgánica disuelta cromofórica, plataforma y talud.

Introducción

Los procesos que tienen influencia en el ciclo de la materia orgánica marina son esenciales para el funcionamiento y la comprensión del ciclo global del carbono, sus fuentes y sumideros. La fracción coloreada ó cromofórica de la materia orgánica disuelta (MODC) está compuesta por sustancias que pueden tener un origen autóctono o provenir de sistemas continentales. Posee un papel fundamental en la regulación de una variedad de procesos en aguas superficiales de los océanos (Nelson y Siegel, 2012), siendo la principal contribuyente en la absorción de la luz en una región del espectro visible y ultravioleta (Højerslev y Aas, 1998). Esta fracción de la materia orgánica disuelta sufre reacciones fotoquímicas que producen sustratos lábiles. Además, diversos procesos ecológicos son afectados por la presencia de MODC en la columna de agua que controla la profundidad de la capa fótica y, por lo tanto, la disponibilidad de la luz (Cloern *et al.*, 2014). El coeficiente de absorción de MODC (a_{MODC}) podría ser utilizado como indicador de los parámetros biogeoquímicos que caracterizan a las masas de agua, como la concentración de carbono orgánico disuelto (COD) (Blough y Del Vecchio, 2002).

Materiales y Métodos

Durante la primavera del año 2016, se tomaron muestras de agua superficiales (5 m) en 29 estaciones ubicadas dentro de la plataforma norpatagónica, desde la zona costera de El Rincón (ER) hacia el frente del talud (Fig. 1), a bordo del MV "Dr. Bernardo Houssay". Las muestras fueron filtradas utilizando filtros de fibra de vidrio (GF/F 0,7 μ m) previamente muflados a 450 °C durante 5 horas y almacenadas en viales de vidrio previamente acondicionados, a -20 °C hasta su análisis. Adicionalmente se midió la salinidad (‰), temperatura (°C) y profundidad (m) con un CTD (Sea Bird 911 plus) acoplado a una roseta oceanográfica de botellas Niskin. Los espectros de absorbancia fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro doble haz (UV-Vis, Cary 60 Agilent Technologies) utilizando celdas de cuarzo de 10 cm. Se realizó una corrección de la línea de base antes de cada análisis y escaneos de las muestras entre 200 y 800 nm con incrementos de 1 nm empleando agua

ultrapura como referencia. Para las longitudes de onda seleccionadas se obtuvieron los coeficientes de absorción usando la siguiente ecuación:

$$a_{\lambda} = \frac{2,303 A_{\lambda}}{l}$$

Donde l es la longitud del camino óptico expresado en metros y A_{λ} es la absorbancia a la longitud de onda λ . En este trabajo se seleccionaron a_{MODC} como representativo de la MODC total calculado como la sumatoria de los coeficientes de absorción entre 250nm y 450nm, 254 nm como longitud de onda de referencia dentro del espectro de UV-A y 440 nm debido a que es la longitud de onda de referencia para las determinaciones de MODC por satélite (Nelson y Siegel, 2002; Heim *et al.*, 2014; Osburn *et al.*, 2016). Las pendientes espectrales entre 275 y 295 nm ($S_{275-295}$) y entre 350 y 400 nm ($S_{350-400}$) se calcularon a partir de una regresión lineal estándar de los datos de absorción transformados mediante logaritmo (Blough y Del Vecchio, 2002; Helms *et al.*, 2008; Hansen *et al.*, 2016).

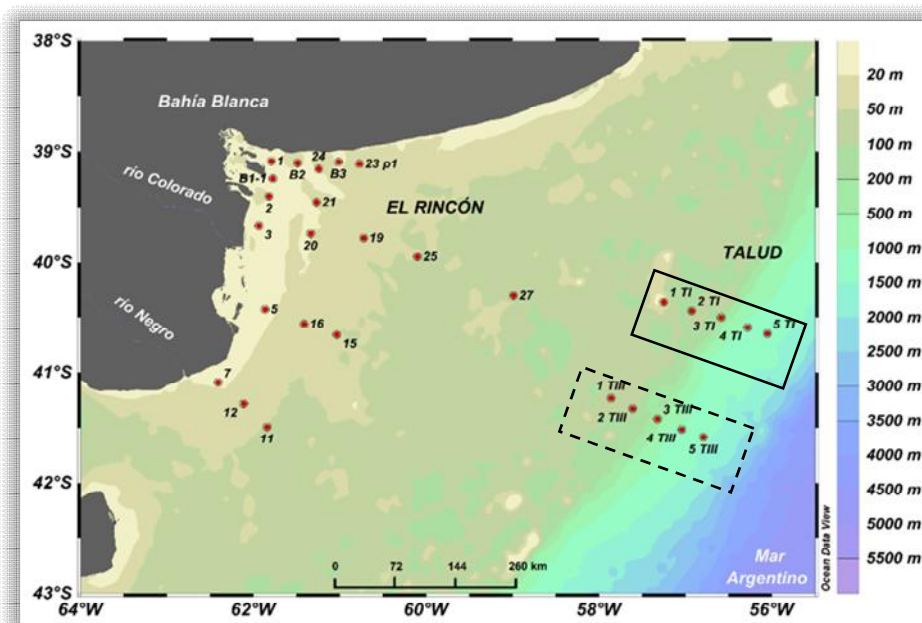


Figura 1. Mapa del área de estudio con la localización de las estaciones de muestreo. Línea continua: transecta I (TI); línea punteada: transecta III (TIII)

Resultados y discusión

Se observó una disminución gradual de la temperatura superficial del mar (Fig. 2.A) desde ER hacia el talud, con un rango que va desde 13,35 a 8,78 °C correspondiente a las estaciones B1-1 y 27 respectivamente. El promedio de temperaturas obtenido fue de $12,01 \pm 1,09$ °C, considerando las 19 estaciones de ER, las cuales corresponden a un rango de profundidad al fondo que varían desde 8,6 m hasta 81 m. Por otra parte, en las transectas del talud, que abarcan 10 estaciones entre los 83 m y 1298 m de profundidad total, la temperatura superficial se encontró en un rango entre 5,27 °C y 8,78 °C.

La salinidad superficial en ER presentó una distribución en el rango 32,7 y 34,2 ‰ (Fig. 2.B) con un promedio de $33,5 \pm 0,5$ ‰ mientras que en la zona del talud varió entre 33,7 y 34,0 ‰ con un promedio de $33,9 \pm 0,1$ ‰. La diferencia de salinidad en las distintas zonas de ER se puede atribuir al ingreso de agua dulce por los ríos Colorado y Negro y al aporte del estuario de Bahía Blanca (EBB). A su vez, los mayores valores observados en el sudoeste de ER (estaciones 11 y 12) son producidos por el ingreso de aguas desde el Golfo San Matías. Los valores mínimos se encuentran en la estación 7 (desembocadura del río Negro) y en la estación 2 perteneciente al EBB.

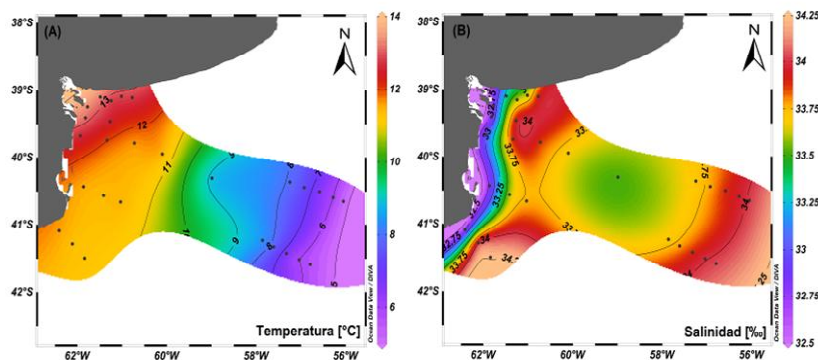


Figura 2. Distribución superficial de A) Temperatura y B) Salinidad

La a_{MODC} total en la zona de ER presentó valores promedio de $1,89 \pm 0,95 \text{ m}^{-1}$ mientras que en el talud el promedio fue de $0,67 \pm 0,29 \text{ m}^{-1}$. El máximo valor ($4,95 \text{ m}^{-1}$) se obtuvo en la estación B2 representativa del ingreso de aguas del EBB (Fig. 3.A). También se observaron valores elevados en las descargas de los ríos Colorado y Negro ($\sim 1,42 \text{ m}^{-1}$). Un aumento de la señal en el talud (máximo de $1,17 \text{ m}^{-1}$) indica presencia significativa de MODC, la cual es coincidente a estudios realizados por Ferreira *et al.* (2009), posiblemente asociada a la degradación del fitoplancton (Carreto *et al.*, 1995).

La a_{440} varió entre $0,01$ - $1,69 \text{ m}^{-1}$ (Fig. 3.B). Los mayores valores obtenidos fueron en las estaciones representativas al ingreso de aguas del EBB y en el talud al este de 56° O y los mínimos valores se observaron en las estaciones 1 TI y 2 TI. Por su parte, la mayor concentración de la a_{254} se encontró en la zona costera, principalmente en la pluma del EBB (Fig. 3.C) coincidente con la a_{MODC} y la a_{440} , y disminuyó gradualmente con la temperatura. Los valores promedio de a_{254} en ER como en el talud son coincidentes a los reportados por Helms *et al.* (2008) para zonas costeras ($3,37 \pm 0,01 \text{ m}^{-1}$) y oceánicas ($1,78 \pm 0,06 \text{ m}^{-1}$) así como los reportados por Massicotte *et al.* (2017) para zonas oceánicas ($0,80 \text{ m}^{-1}$).

Los resultados obtenidos en este trabajo para las pendientes espectrales (Fig. 3.D y 3.E) se encuentran en el rango de $0,014$ - $0,027 \text{ nm}^{-1}$ para la zona de ER y de $0,020$ - $0,031 \text{ nm}^{-1}$ para el talud. Los cuales son similares a estudios realizados por Helms *et al.* (2008). En la pendiente espectral $S_{350-400}$ pueden observarse valores promedio bajos en la zona costera ($0,010 \pm 0,004 \text{ nm}^{-1}$), consistentes con compuestos de alto peso molecular. El valor promedio en el talud fue de $0,013 \pm 0,008 \text{ nm}^{-1}$ ligeramente superior a los de ER.

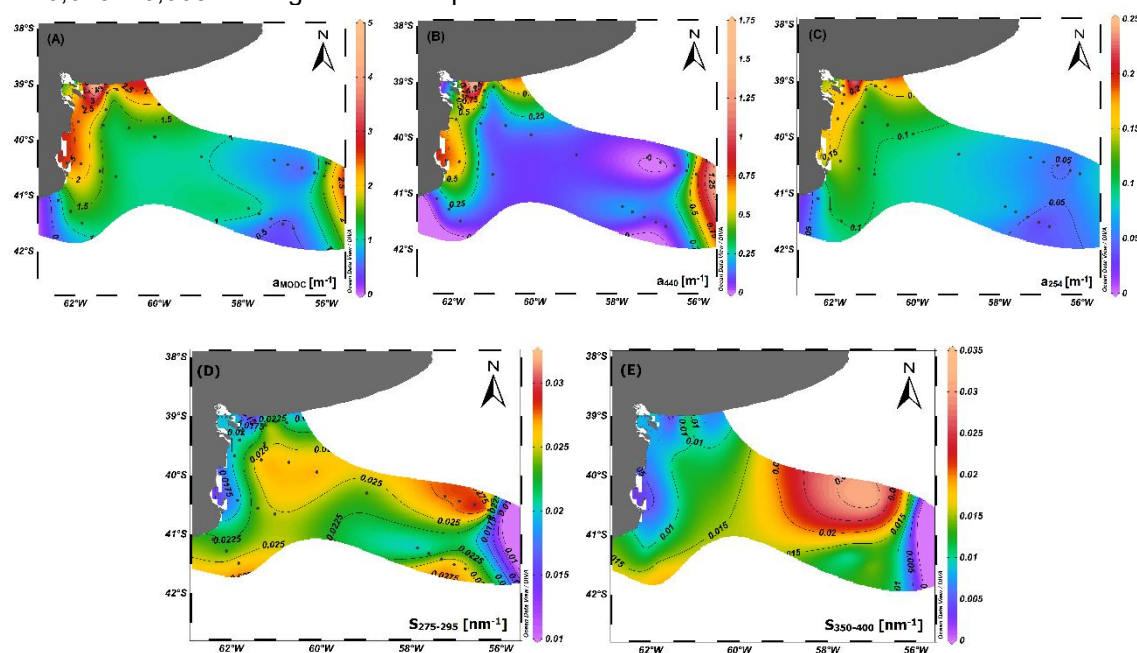


Figura 3. Distribuciones superficiales de las señales: A) a_{MODC} , B) a_{440} , C) a_{254} , D) $S_{275-295}$ y E) $S_{350-400}$.



Conclusiones

Las señales de absorción de la MODC permiten diferenciar fracciones de distinto peso molecular e inducir procesos que ocurren en el océano. En el sector noroeste del área de estudio esta fracción de la materia orgánica disuelta predominó en la zona costera asociado a los ácidos húmicos y fúlvicos derivados de degradación de material terrestre, así como en la zona del talud material autóctono posiblemente proveniente de exudado fitoplanctónico. La mayor intensidad se observó en la pluma del EBB sugiriendo su relación con las marismas y las comunidades biológicas asociadas. La absorción de la radiación solar induce reacciones fotoquímicas que pueden alterar la estructura química de la materia orgánica disuelta por lo que los resultados obtenidos sugieren que la fototransformación podría desempeñar un rol importante en el ciclo del carbono y en la disponibilidad de nutrientes.

Bibliografía

- Blough, N. V., Del Vecchio, R.**, 2002. Chromophoric DOM in the coastal environment. En: Hansell, D.A., Carlson, C.A. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, 508-545, San Diego, CA.
- Carreto, J.I., Lutz, V.A., Carignan, M.O., Cucchi Colleoni, A.D., De Marco, S.G.**, 1995. Hydrography and chlorophyll a in a transect from the coast to the shelf -break in the Argentinean Sea. *Cont. Shelf Res.* 15: 315–336.
- Cloern, J.E., Foster, S.Q., Fleckner, A.E.**, 2014. Phytoplankton primary production in the world's estuarine-coastal ecosystems. *Biogeosciences* 11: 2477–2501.
- Ferreira, A., Garcia, V. M., Garcia, C. A.**, 2009. Light absorption by phytoplankton, nonalgal particles and dissolved organic matter at the Patagonia shelf-break in spring and summer. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 56 (12): 2162-2174.
- Hansen, A.M., Kraus, T.E.C., Pellerin, B.A., Fleck, J.A., Downing, B.D., Bergamaschi, B.A.**, 2016. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. *Limnology and Oceanography*. 61 (3): 1015-1032.
- Heim, B., Abramova, E., Doerffer, R., Günther, F., Hölemann, J., Kraberg, A.**, 2014. Ocean colour remote sensing in the southern Laptev Sea: evaluation and applications. *Biogeosciences*. 11: 4191–4210.
- Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K.**, 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*. 53 (3): 955-969.
- Højerslev, N. K., Aas, E.**, 1998. Spectral light absorption by gelbstoff in coastal waters displaying highly different concentrations. *Ocean Optics XIV*
- Massicotte, P., Asmala, E., Stedmon, C., Markager, S.**, 2017. Global distribution of dissolved organic matter along the aquatic continuum: Across rivers, lakes and oceans. *Science of the Total Environment*. 609: 180-191.
- Nelson, N.B., Siegel, D.A.**, 2012. The Global Distribution and dynamics of chromophoric dissolved organic matter. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 5:447–476.
- Osburn, C.L., Boyd, T.J., Montgomery, M.T., Bianchi, T.S., Coffin, R.B., Paerl, H.W.**, 2016. Optical Proxies for Terrestrial Dissolved Organic Matter in Estuaries and Coastal Waters. *Front. Mar. Sci.* 2: 127.



HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICICLICOS (HAPs) EN AIRE DE LA CIUDAD DE BAHIA BLANCA Y REGIÓN DEL SUDOESTE BONAERENSE

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN AIR FROM BAHÍA BLANCA CITY AND SOUTHWEST OF BUENOS AIRES PROVINCE

Arias, Andrés^{1,2}; Pozo, Karla^{3,4}; Alvarez, Mónica¹; Tombesi, Norma¹

¹INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Argentina, ²Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), CCT-CONICET, Bahía Blanca, Argentina. ³Faculty of Science, Research Center for Toxic Compounds in the Environment (RECETOX), Masaryk University, Brno, Czech Republic, ⁴Facultad de Ingeniería y Tecnología, Universidad San Sebastián, Concepción, Chile.

Norma.tombesi@uns.edu.ar

Resumen

Se efectuó el monitoreo de la concentración en aire de 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en 8 sitios de muestreo ubicados en el sudoeste de la Provincia de Buenos Aires. El muestreo se realizó mediante la utilización de muestreadores pasivos. Todos los HAPs analizados presentaron concentraciones medibles en todas las muestras analizadas, con excepción del Dibenzo(a,h)anthraceno. La concentración (Σ HAPs) varió entre 14,5 y 327 ng.m⁻³, correspondiendo el valor más alto a la zona urbana de la ciudad de Bahía Blanca, y los más bajos a los sitios ubicados en zonas rurales. En todos los casos, el naftaleno fue el responsable del principal aporte (50 a 96 %). Mediante el cálculo de índices moleculares, las fuentes de origen de estos compuestos se ubicaron mayoritariamente en la combustión de combustibles fósiles, carbón y biomasa, con algunos indicios de fuentes difusas de hidrocarburos de petróleo no combustionados.

Palabras clave: PAHs, calidad del aire, monitoreo.

Introducción

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), caracterizados por poseer anillos aromáticos condensados, se encuentran en el ambiente originados tanto por fuentes naturales como antropogénicas. A su vez, la volatilización y la acción del viento son los principales factores que intervienen en la distribución extendida a zonas muy alejadas de su fuente de emisión. En el petróleo crudo se presentan como componentes naturales y constituyen el conjunto potencialmente de mayor toxicidad (Arias et al., 2010), mientras que también se generan por la combustión incompleta de la materia orgánica. Dado que algunos de ellos han sido informados como mutagénicos, carcinógenos y teratogénicos (IARC, 1983) y que también presentan una potencial capacidad de bioacumulación en el ambiente, la US-EPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, 1993) ha considerado relevante el monitoreo en muestras ambientales de 16 PAHs prioritarios: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, y benzo[ghi]perileno. El objetivo de este trabajo es evaluar por primera vez los niveles de PAHs en muestras de aire obtenidas en la ciudad de Bahía Blanca y región del sudoeste bonaerense.

Materiales y Métodos

Se realizó el monitoreo del aire en 8 sitios de muestreo: 2 ubicados en la ciudad de Bahía Blanca y 6 en la región del Sudoeste de la provincia de Buenos Aires. La ubicación geográfica de los sitios de muestreo, sus características y correspondientes tiempo de muestreo se detallan en la Tabla 1.

Se utilizaron muestreadores de aire pasivo cuyo diseño e implementación fue propuesto por Harner et al. (2004), con discos de Poliuretano (PUF disk) como material adsorbente ubicados entre dos cámaras de acero inoxidable previo a un adecuado acondicionamiento (Pozo et al., 2009). Luego del tiempo de exposición correspondiente a cada período de muestreo (Tabla 1)



el material adsorbente fue retirado y sometido al análisis en RECETOX (Research Centre for Toxic Compounds in the Environment) Masaryk University, Brno, República Checa (laboratorio de referencia para el análisis de compuestos orgánicos persistentes de Europa Central y del Este). La cuantificación se efectuó utilizando cromatógrafo de gases GC-MS 7890A GC (Agilent, USA) equipado con una columna capilar (60m x 0,25mm x 0,25µm DB5-MSUI column, Agilent, J&W, USA) y acoplado a un detector 7000B MS (Agilent, USA).

Finalmente fueron calculados los índices moleculares FI/202 (Fluoranteno / (Fluoranteno + Pireno)), IP/276 (indeno[1,2,3-cd]pireno / (indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno)), An/178 (Antraceno / (antraceno + fenantreno)) y BaA/228 (benzo[a]antraceno / (benzo[a]antraceno + Criseno)), tradicionalmente utilizados para estimar las posibles fuentes de Hidrocarburos. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1.

Tabla 1. Ubicación geográfica de los sitios de muestreo, características y correspondientes tiempo de muestreo

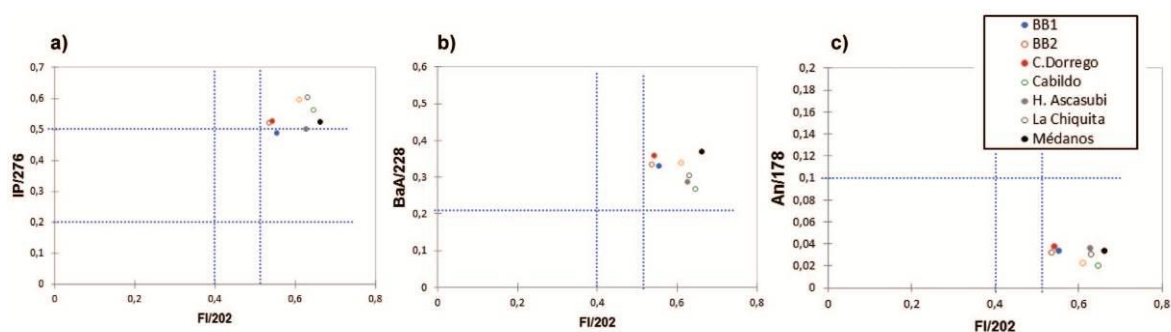
Sitio	Características	Latitud / Longitud	Período de muestreo		Días
			inicio	fin	
- Bahía Blanca (UNS)	urbano	38° 42' 03" / 62° 16' 03"	18-dic-14	14-abr-15	117
- Bahía Blanca (I.White)	industrial / suburbano	38° 45' 32" / 62° 17' 09"	15-dic-14	17-abr-15	123
- Médanos	urbano	38° 49' 22" / 62° 41' 34"	05-ene-15	24-abr-15	109
- H.Ascasubi	rural, agrícola-ganadera / a < 2 km de H.Ascasubi (~4.700 hab)	39° 23' 27" / 62° 37' 39"	16-dic-14	21-abr-15	126
- La Chiquita	pequeño balneario con muy escasa urbanización	39° 35' 16" / 62° 06' 04"	16-dic-14	21-abr-15	126
- Pehuen-Co	Urbano / balneario	39° 00' 11" / 61° 33' 51"	15-dic-14	18-abr-15	124
- C.Dorrego	rural, agrícola-ganadera / a < 2 km de C.Dorrego (~11.700 hab)	38° 44' 21" / 61° 15' 38"	17-dic-14	22-abr-15	126
- Cabildo	rural, agrícola-ganadera	38° 34' 19" / 61° 53' 39"	26-dic-14	23-abr-15	118

Resultados y discusión

En la Tabla 2 se presentan los resultados (expresados en ng.m^{-3}) de la concentración individual de los diferentes HAPs analizados, y totales ($\sum\text{HAPs}$) correspondientes a cada sitio. Todas las muestras analizadas presentaron cantidades detectables de PAHs para todos los congéneres, con excepción del Dibenzo(a,h)anthracene (<LD en La Chiquita, Pehuen-co y Cabildo). La concentración mayor ($\sum\text{HAPs}$) se observó en el área urbana de la ciudad de Bahía Blanca (327.0 ng.m^{-3}), seguida por concentraciones intermedias en las muestras obtenidas en el sector industrial de esta ciudad, en Médanos e Hilario.Ascasubi ($48,4 \pm 2,8 \text{ ng.m}^{-3}$), mientras que las concentraciones menores fueron las halladas en La Chiquita, Pehuen-Co, Coronel Dorrego y Cabildo ($17,2 \pm 3,9 \text{ ng.m}^{-3}$). En todos los casos, el principal aporte fue el del naftaleno (50 a 96 %), seguido por el Fenantreno (1,5 a 18%) y el fluoranteno (0,81 a 11 %), y con la única excepción en La Chiquita (el lugar más remoto de los estudiados) donde esta última relación se invirtió (fluoranteno>fenantreno).

Tabla 2. Concentraciones de HAPs (ng.m⁻³) obtenidos en cada sitio de muestreo

	Bahía Blanca (UNS)	Bahía Blanca (I.White)	Médanos	H.Ascasubi	La Chiquita	Pehuen-Co	C.Dorrego	Cabildo
Naphthalene	314	24	37	46	21	10	13	13
Acenaphthylene	0,3900	0,6100	0,0600	0,2100	0,0086	0,0038	0,0380	0,0048
Acenaphthene	0,580	0,800	0,320	0,280	0,028	0,068	0,100	0,021
Fluorene	1,07	1,60	0,69	0,38	0,06	0,27	0,21	0,07
Phenanthrene	4,80	8,70	4,10	1,90	0,39	2,00	1,30	0,36
Anthracene	0,170	0,290	0,140	0,070	0,010	0,050	0,050	0,008
Fluoranthene	2,66	5,10	2,30	1,40	0,860	1,30	0,83	0,35
Pyrene	2,15	4,40	1,20	0,82	0,51	0,82	0,70	0,19
Benzo(a)anthracene	0,150	0,480	0,110	0,074	0,100	0,065	0,095	0,014
Chrysene	0,300	0,950	0,180	0,180	0,230	0,130	0,170	0,039
Benzo(b)fluoranthene	0,0590	0,1700	0,0260	0,0310	0,0280	0,0160	0,0230	0,0072
Benzo(k)fluoranthene	0,0450	0,1200	0,0200	0,0170	0,0190	0,0120	0,0170	0,0059
Benzo(a)pyrene	0,0250	0,0900	0,0150	0,0180	0,0043	0,0026	0,0100	0,0026
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,0680	0,1900	0,0260	0,0420	0,0210	0,0120	0,0250	0,0084
Dibenzo(a,h)anthracene	0,00170	0,00370	0,00069	0,00140	<LD	<LD	0,00043	<LD
Benzo(g,h,i)perylene	0,0700	0,1700	0,0240	0,0420	0,0140	0,0080	0,0220	0,0065
Σ HAPs	327,0	47,3	46,2	51,6	22,9	15,2	16,1	14,5


Figura 1. Representación gráfica de los índices moleculares IP/276 vs FI/202 (a), BaA/228 vs FI/202 (b) y An/178 vs FI/202 (c) correspondientes a cada sitio de muestreo.

Las puntuaciones obtenidas ubican las fuentes de origen de estos compuestos en la combustión de combustibles fósiles, carbón y biomasa, con algunos indicios de fuentes difusas de hidrocarburos no combustionados.



Conclusiones

Bahía Blanca, una ciudad de mas de 400000 habitantes que alberga uno de los polos industriales mas grandes de Sudamérica y 3 puertos nacionales, concentra los mayores valores de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en aire, de 6 a 23 veces mayor que en las localidades vecinas. Las fuentes predominantes para todos los sitios son la combustión de biomasa y combustibles fósiles.

Bibliografía

- Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., & Rosenberg, B.** 2004. Using passive air samplers to assess urban- rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environmental Science & Technology*, 38(17), 4474-4483.
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S. C., Wania, F., Muir, D. C., & Jones, K. C.** 2009. Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study. *Environmental science & technology*, 43(3), 796-803.
- Arias, A. H., Spetter, C. V., Freije, R. H., & Marcovecchio, J. E.** 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (*Odontesthes* sp.) from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85(1), 67-81.
- Arias, A. H., Vazquez-Botello, A., Tombesi, N., Ponce-Vélez, G., Freije, H., & Marcovecchio, J.** 2010. Presence, distribution, and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Bahía Blanca estuary, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160(1-4), 301.
- USEPA**, 1993. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EPA/600/R-93/089, July 1993.
- IARC**, 1987. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk OF Chemical to Humans, vol 32, suppl. 7. International Agency for Research on Cancer, Lion.



ESTUDIO DE METODOLOGÍAS DE LIXIVIACIÓN DE METALES EN CENIZAS VOLCÁNICAS

STUDY OF METHODOLOGIES OF LEACHING OF METALS IN VOLCANIC ASHES

Vallejo Azar N. K., Perino E, Gil. R. A., Escudero L. A

Instituto de Química de San Luis (INQUISAL-CONICET). Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Área de Química Analítica, Av. Ejército de los Andes 950-Bloque III, San Luis, C.P. 5700, Argentina.

karim_9352@hotmail.com

Resumen

Se realizó un estudio para obtener información sólida sobre el comportamiento de la lixiviación de metales a corto plazo en cenizas volcánicas. Se empleó un diseño factorial para estudiar las variables que afectan la lixiviación de las mismas, como estrategia para la evaluación de los efectos de los factores y sus interacciones en el proceso de lixiviación de los siguientes elementos: Cu, Cd, Pb, Cr, Fe, Ti, V, Sr, Na, K, Ca, Si, Hg, Zn, Mn, Al, Mg, Ni y de Cl y P. También se estudió la influencia de los ácidos húmicos (HA) en estos procesos. Se obtuvieron condiciones óptimas para los ensayos, empleando la función deseabilidad (D), proponiendo una metodología o protocolo que contribuye a una mejor evaluación del impacto ambiental de la ceniza volcánica, basado en un exhaustivo análisis estadístico. También se comprobó el efecto de los HA como un factor a considerar en estos estudios.

Palabras clave: geoquímica, cenizas volcánicas, ácidos húmicos, diseño experimental.

Introducción

La caída de cenizas volcánicas es parte del ciclo natural en áreas de actividad volcánica, como es la cordillera de los Andes en nuestra región. La ceniza constituye en general un aporte de nutrientes minerales que puede variar según su composición mineralógica. En ese sentido, es fundamental conocer la composición química del material que se depositó, ya que de ello depende que la liberación de sus componentes sea beneficiosa o perjudicial para el medio ambiente.

El potencial impacto de la deposición de cenizas volcánicas sobre el medio ambiente suele establecerse y predecirse mediante estudios de lixiviación a escala de laboratorio. Sin embargo, reproducir las condiciones ambientales en el laboratorio suele ser una tarea muy difícil. Hasta el momento se han propuesto diferentes metodologías de lixiviación de cenizas, y se hace necesaria la búsqueda de un consenso sobre estas metodologías para establecer un protocolo estándar que aporte una mejor evaluación del impacto ambiental. Las principales discrepancias encontradas en las distintas bibliografías son: elección de la fracción de tamaño de partícula; molienda de muestras; uso de agua o soluciones ácidas; relación ceniza-agua, tiempos de contacto, agitación de la muestra.

Entre las sustancias húmicas (SH) presentes en el suelo, los ácidos húmicos (AH) podrían interaccionar con la ceniza volcánica influyendo sobre la lixiviación de metales. Esto podría tener un efecto perjudicial o no, dependiendo que elementos sean lixiviados en mayor medida. Debido a que las SH presentan diferentes estructuras moleculares, es importante conocer el rol que ocupan en estos procesos.

El objetivo del presente trabajo es desarrollar metodologías de lixiviación de cenizas volcánicas, basadas en la reproducción de las condiciones ambientales y a fin de establecer las condiciones óptimas de lixiviación a través del análisis estadístico y el empleo de diseños experimentales, lo que permitirá conocer los factores de control más importantes en el proceso de lixiviación y la influencia de los ácidos húmicos en el proceso. En total, 20 elementos fueron estudiados.



Materiales y Métodos

Se estudiaron cenizas volcánicas recolectadas en la Cordillera de los Andes, correspondientes a la erupción del Volcán Puyehue en 2011. El muestreo del banco de cenizas depositado fue realizado utilizando recipientes de polietileno. Alrededor de 1 kg de ceniza fue recolectada de diferentes sitios (dos meses posteriores a la erupción) en la localidad de San Carlos de Bariloche, excluyendo la parte más superficial (2 cm superficiales, para evitar contaminación de sedimentos eólicos, en una acumulación de aproximadamente 50 cm). Una vez en el laboratorio, las muestras fueron secadas a 40 °C y guardadas en recipientes de polietileno para su posterior análisis.

Existen distintas variables que pueden influir durante el proceso de lixiviación, entre las más destacadas se encuentran: tamaño de grano de ceniza, tiempo de contacto (ceniza/lixivante), acidez del sistema, relación sólido/líquido, velocidad de agitación, temperatura, entre otras. Para evaluar la influencia y las posibles interacciones entre las variables que afectan la lixiviación de las cenizas volcánicas cuando estas están en contacto con el suelo y a su vez sometidas a condiciones ambientales se empleó un diseño factorial fraccionado (2^{5-1}) de dos niveles, para esto se llevaron a cabo 20 experiencias (por duplicado). Considerando como variables: I- el tiempo de contacto (entre 3 y 5 h); II- la acidez del sistema (pH entre 3 y 8); III- la relación Sólido/Líquido/ (S/L) entre 1:6,6 y 1:20); IV- el tamaño de partícula (fracción menor a 74 μm y mayor a 74 μm); V- velocidad agitación en la lixiviación (120 y 480 rpm). Todos los ensayos del diseño se realizaron en batch, utilizando 10 mL de agua ultrapura como lixivante y se varió la cantidad de ceniza para lograr modificar la relación S/L.

Para estudiar la interacción de los AH en el proceso de lixiviación de cenizas volcánicas, se realizaron ensayos utilizando blancos de ceniza, ceniza y suelo, y finalmente ceniza y distintas proporciones de AH/agua, en relaciones sólido/líquido 1:10 y 1:100. Todas las soluciones obtenidas de las lixivaciones, se filtraron utilizando filtros de jeringa teflón con punta de tubo (Whatmann, 25 mm de diámetro y 0,45 μm de tamaño de poro), se hicieron diluciones de 1:50 y 1:100. Estas soluciones se analizaron por ICP-MS.

Resultados

Los resultados obtenidos de la aplicación del diseño factorial fraccionado en el estudio de lixiviación, para cada uno de 20 elementos analizados, demuestran que Zn, Mn, Al, Mg y Cl no mostraron significancia para ningún factor estudiado. Se observa que para la mayoría de los elementos la relación S/L es un factor significativo (Cu, Cd, Pb, Cr, Fe, Ti, V, Sr, Na, K, Ca, Si, P y Hg). En el caso de Cu, Cd, Cr, V, Na y Hg también mostraron significancia respecto a la velocidad de agitación.

Teniendo en cuenta las gráficas de probabilidad normal, Pareto y Anova se encuentra, que para aquellos elementos que presentaron la relación S/L significativa, se observó que, al aumentar la masa, se tienen efectos negativos (es decir al aumentar la masa de cenizas, se obtenían una menor lixiviación de los metales) en los resultados de la lixiviación. En las gráficas para Cu y Na, el factor de velocidad de agitación indica que, al aumentar el nivel del factor, se incrementa la respuesta, no obstante, para Cd, Cr, Ni, V y Hg, un incremento de la velocidad de agitación tiene un efecto negativo en las respuestas obtenidas. Para obtener las mejores condiciones experimentales se realizó una optimización del diseño experimental, empleando la función de deseabilidad global (D) de los elementos lixiviados. Se resumen las condiciones óptimas de lixiviación de los distintos elementos en la tabla 1 (a y b).

Para estudiar la influencia de los AH en el proceso de lixiviación de cenizas volcánicas, se realizaron las lixivaciones en batch a temperatura ambiente, utilizando como lixivante agua ultrapura y distintas concentraciones de la solución de AH obtenida. En una primera etapa se realizó la experiencia, utilizando en todos los casos un gramo de sólido, siendo completamente ceniza, solo suelo o una mezcla de ambos y utilizando un volumen final de lixivante igual a 10,0 mL, siendo enteramente agua ultrapura o una mezcla en distintas proporciones de agua destilada y solución de HA, de esta forma se mantuvo constante la relación sólido/líquido 1:10. La lixiviación en todos los casos duró 4 horas, con la misma intensidad de agitación (Tabla 2).

Tabla 1. (a) Resultado optimización de diseño experimental para Cu, Pb, Tl, V, Na, K, Ca, Si y P, con la relación sólido/líquido como factor predominante. (b) Resultados para Cd, Cr, Hg, Fe y Sr, velocidad de agitación como factor predominante.

Función deseabilidad global = 0,95		Función deseabilidad global = 0,86	
Tiempo de contacto (horas)	5	Tiempo de contacto (horas)	5
pH	8	pH	8
Relación S/L	0,5	Relación S/L	0,5
Tamaño de ceniza	>74 μm	Tamaño de ceniza	<74 μm
Agitación	480 rpm	Agitación	120 rpm

Tabla 2. Estudio de lixiviación de ceniza con 1g de sólido.

Nombre	Ceniza (g)	Suelo (g)	Agua bidestilada (mL)	Solución de AH (mL)
Blanco de ceniza (BC)	1,0	-	10,0	-
Blanco testigo (BT)	-	1,0	10,0	-
Blanco mezcla (BM)	0,5	0,5	10,0	-
Ceniza + 2mL HA (CLB)	1,0	-	8,0	2,0
Ceniza + 8mL HA (CLA)	1,0	-	2,0	8,0

Las experiencias antes mencionadas fueron cotejadas empleando una masa de 0,1 gramos de sólido, dando una relación 1:100. Las soluciones obtenidas fueron analizadas utilizando ICP-MS.

Respecto de los AH, se pensó que los mismos podrían ser los responsables de la extracción de los elementos químicos presentes en las cenizas volcánicas, potenciando el efecto que produce la caída de estas sobre el suelo. Lo primero que se observó fue la gran variabilidad que induce la presencia de los AH, posiblemente por las características de la matriz de estos. Analizando la diferencia entre el producto obtenido de la lixiviación con ceniza más el agregado AH, en relación a los blancos de ácidos húmicos solos y a ceniza sola, se observó que en la mayoría de los elementos existió una mayor lixiviación en presencia de los HA en comparación a cuando se utiliza agua como lixiviante. También se observó que relaciones S/L bajas proporcionan datos más precisos. Para la relación 1:10 se observa que para los elementos Mn, Al, Si y P la lixiviación con HA es mayor a la lixiviación con solo agua como lixiviante (Tabla 3). En tanto para la relación S/L 1:100 se observa una mayor lixiviación por la presencia de los HA, en los elementos Cu, Mn, Al, Mg, Si, Cl y Sn (Tabla 4).

Tabla 3. Comparación de la lixiviación en presencia de HA y sin HA, para una relación S/L 1:10.

Elemento	Blanco 2ml HA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1 g ceniza + 2mL HA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Diferencia ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1 g ceniza + 10 mL agua ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Mn	228,60	868,10	639,50	141,68
Al	4.158,85	8.667,40	4.508,55	1.290,95
Si	31.282,75	39.953,00	8.670,25	3.108,33
P	3.093,20	9.999,75	6.906,55	3.141,00

Tabla 4. Comparación de la lixiviación en presencia de HA y sin HA, para una relación S/L 1:100.

Elemento	Blanco 2ml HA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,1 g ceniza + 2mL HA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Diferencia ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,1 g ceniza + 10 mL agua ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	321,22	837,53	516,31	240,83
Mn	210,05	1.505,77	1.295,72	115,53
Al	48.254,20	154.665,05	106.410,85	1.006,95
Mg	5.719,90	16.842,45	11.122,55	2.448,22
Cl	1.454,60	1.813,20	358,60	24,63
Sn	90,58	105,75	15,18	6,1

Conclusiones

El presente estudio demostró que ciertos factores de control afectan significativamente los resultados obtenidos en términos de concentración de elementos relativos a la masa de la ceniza. De todos los factores estudiados, fue evidente que la masa de ceniza afectó no solo a la variabilidad de los datos, sino también a las influencias de los otros factores (por ejemplo, el tiempo de contacto y la relación líquido-sólido).

Teniendo en consideración la optimización del diseño experimental (Función Deseabilidad D) se concluye que las condiciones óptimas de liberación para ciertos elementos (Cu, Pb, Ti, V, Na, K, Ca, Si, y P) son las presentadas en la tabla 1 (a). En tanto que para los elementos Cd, Cr, Hg, Fe y Sr se deberían utilizar otras condiciones experimentales de la tabla 1 (b).

Las principales diferencias de los resultados obtenidos en este trabajo respecto a los protocolos establecidos precedentemente están relacionadas con los factores relación sólido/líquido y el tiempo de contacto. De este modo, los hallazgos obtenidos en el presente estudio, brindan condiciones óptimas de lixiviación, basadas en un exhaustivo análisis estadístico y contribuyen al establecimiento de un protocolo estándar para lixiviar cenizas volcánicas.

En efecto los HA intervinieron en la lixiviación dando soluciones más concentradas para ciertos elementos. Esto demuestra la importancia que tienen las sustancias húmicas presentes en los suelos y su posible rol en estudios de impacto ambiental en relación a la caída de cenizas volcánicas.

El hecho de utilizar una solución purificada de AH extraídos del suelo nos permite corroborar con mayor fuerza que los mismos juegan un papel considerable en la lixiviación de cenizas volcánicas, por lo que la existencia de los AH en el suelo contribuirían a este proceso en conjunto con otros factores ambientales. En la naturaleza las sustancias húmicas no se encuentran en un estado de tal pureza, pero su presencia puede ser notoria en ciertos tipos de suelos, especialmente los fértiles, que contienen una mayor cantidad de humus, lo que permitiría arribar a conclusiones similares en sus efectos sobre la lixiviación de cenizas volcánicas.

Referencias

- S.J. Cronin, C. Stewart, A.V. Zernack, M. Brenna, J.N. Procter, N. Pardo, B. Christenson, T. Wilson, R.B. Stewart, M. Irwin.**, 2014. Volcanic ash leachate compositions and assessment of health and agricultural hazards from 2012 hydrothermal eruptions, Tongariro, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 286: 233–247.
- Ruggieri F., Gil R.A., Fernandez-Turiel J.L., Saavedra J., Domingo Gimeno A. L., Martinez L.D., Rodriguez-Gonzalez A.**, 2012. Multivariate factorial analysis to design a robust batch leaching test to assess the volcanic ash geochemical hazard, *Journal of Hazardous Materials* 213–214: 273–284.